

УДК 691.42:658.567.1

**КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФЕЛИНОВОГО ШЛАМА
В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ****Степанова М.Л., Маркелов Н.А., Гафаров М.Ш., Мейланова М.Н.,
Васильева М.Н., Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г.***ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, e-mail: kmp198@inbox.ru*

В статье представлены результаты исследования химического, минералогического и гранулометрического составов нефелинового шлама АО «РУСАЛ Ачинский глиноземный комбинат». Предложены пути утилизации нефелинового шлама в производстве фасадной керамической плитки и ячеистых бетонов. Исследованы процессы фазовых превращений и синтеза wollastonita в структуре керамических материалов при спекании. Выявлены факторы, оказывающие основное влияние на формирование кристаллической фазы wollastonita: молярное соотношение CaO/SiO_2 , гранулометрический состав сырьевых материалов, температура спекания и продолжительность изотермической выдержки, а также способ и давление формования. Установлены пределы изменения молярного соотношения CaO/SiO_2 (0,55–0,65) в керамических массах, обеспечивающие получение фасадных керамических материалов с высокой прочностью при изгибе (18–22,5 МПа) и водопоглощением менее 12%, характеризующихся значительным содержанием wollastonita. Разработаны составы газобетона с добавлением от 10 до 50% мас. % нефелинового шлама. Установлено, что введение нефелинового шлама способствует повышению прочности газобетона. Максимальная прочность в 1,1 МПа получена в образцах, содержащих 50% нефелинового шлама. При этом плотность ячеистого бетона составляет 1,04 г/см³, что позволяет отнести его к классу бетонов конструкционно-теплоизоляционного назначения.

Ключевые слова: нефелиновый шлам, белит, wollastonit, спекание, водопоглощение, ячеистый бетон, твердение, плотность

**COMPLEX USE OF NEPHELINE SLUDGE IN THE PRODUCTION
OF BUILDING MATERIALS****Stepanova M.L., Markelov N.A., Gafarov M.Sh., Meylanova M.N.,
Vasileva M.N., Nikiforova E.M., Eromasov R.G.***Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: kmp198@inbox.ru*

The article presents the results of a study of the chemical, mineralogical and granulometric composition of nepheline sludge from RUSAL JSC Achinsk Alumina Refinery. The ways of utilization of nepheline sludge in the production of facade tiles and cellular concrete are proposed. The processes of phase transformations and wollastonite synthesis in the structure of ceramic materials during sintering are investigated. The factors that have the main influence on the formation of the crystalline phase of wollastonite are revealed: the CaO/SiO_2 molar ratio, the granulometric composition of the raw materials, the sintering temperature and the isothermal holding time, as well as the method and pressure of molding. The limits of variation of the CaO/SiO_2 molar ratio (0.55–0.65) in ceramic masses, providing facade ceramic materials with high flexural strength (18–22.5 MPa) and water absorption of less than 12%, characterized by a significant content of wollastonite, are established. Developed compositions of aerated concrete containing from 10 to 50% of the mass. % nepheline sludge. It is established that the addition of nepheline sludge helps to increase the strength of aerated concrete. The maximum strength of 1.1 MPa was obtained in samples containing 50% nepheline sludge. At the same time, the density of cellular concrete is 1.04 g / cm³, which makes it possible to attribute it to the class of concrete for structural thermal insulation purposes.

Keywords: nepheline sludge, whites, wollastonite, sintering, water absorption, cellular concrete, hardening, density

В настоящее время современная строительная индустрия нуждается в дешевых и практичных материалах. Наиболее перспективным направлением снижения себестоимости строительных материалов и повышения их физико-механических показателей является замена традиционных сырьевых материалов на техногенные продукты.

Использование отходов не только позволит найти новые источники сырьевых материалов, но и решить ряд экологических проблем.

На сегодняшний день актуальной проблемой является утилизация нефелинового шлама Ачинского глиноземного комбината.

Ежегодные объемы образования составляют примерно 6–7 млн т в год. Общий объем накопленных отходов оценивается в пределах 220 млн т. При этом использование нефелинового шлама в качестве вторичного материального ресурса не превышает 200–300 тыс. т в год.

Комплекс уникальных физико-химических свойств нефелинового шлама делает перспективным его использование в производстве фасадной керамической плитки и ячеистых бетонов [1].

Цель исследования: исследование химического, минералогического и гранулометрического составов нефелинового шлама АО «РУСАЛ Ачинский глиноземный ком-

бинат», разработка составов и технологических режимов получения строительных материалов на его основе.

Материалы и методы исследования

Исследование элементного и фазового состава исходных сырьевых материалов и техногенных продуктов проводили с применением рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа на спектрометре Lab Center XRF-1800 Shimadzu (Japan) и дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Термогравиметрический анализ вы-

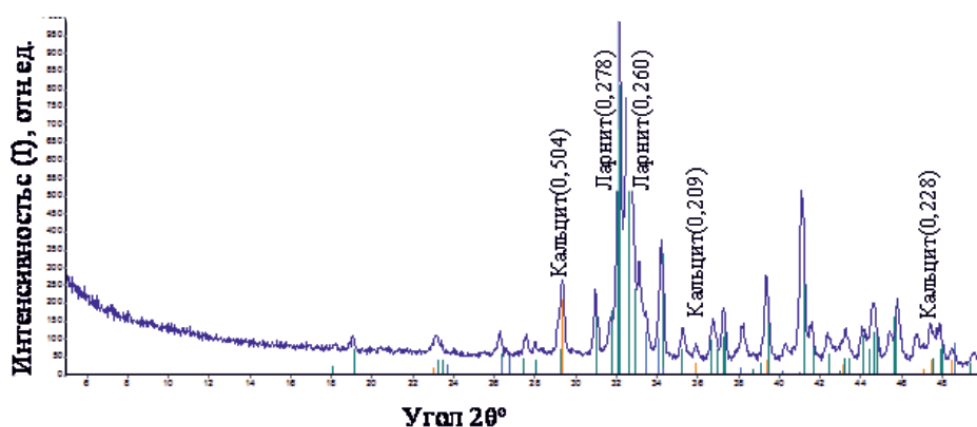
полнен на термоанализаторе STA 449 C on 18 TASC 414-4 фирмы Netzch. Для грубого помола сырьевых материалов использовали щековую дробилку марки ЩД-6. Тонкое измельчение осуществляли с использованием кольцевой мельницы Roklabs. Гранулометрический состав материалов определяли с использованием ситового анализатора ВПТ-220.

Измерение предела прочности образцов строительных материалов проводили на испытательной машине LFM усилием 40 т (Швейцария).

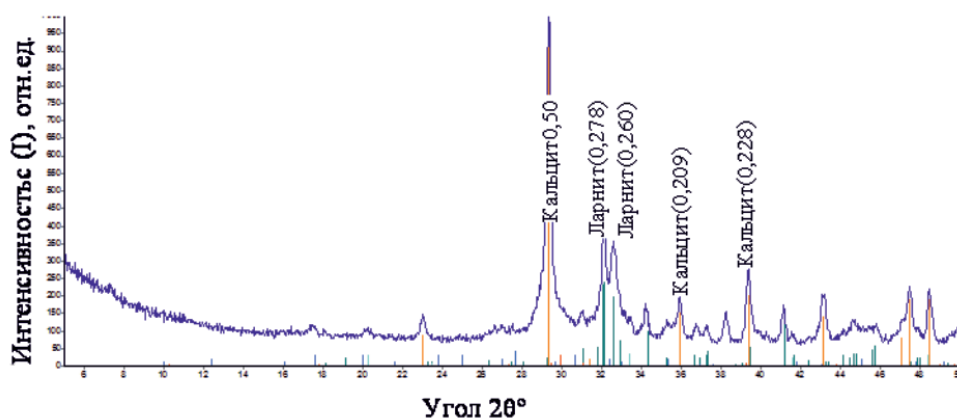
Таблица 1

Химический состав нефелинового шлама Ачинского глиноземного комбината, мас. %

Наименование сырья	Содержание оксидов								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	F ⁻¹	п.п.п.
Нефелиновый шлам	22,10	1,90	–	55,29	1,17	1,19	–	–	18,35



а)



б)

Рис. 1. Диффрактограммы нефелинового шлама: а) свежий шлам; б) лежалый шлам

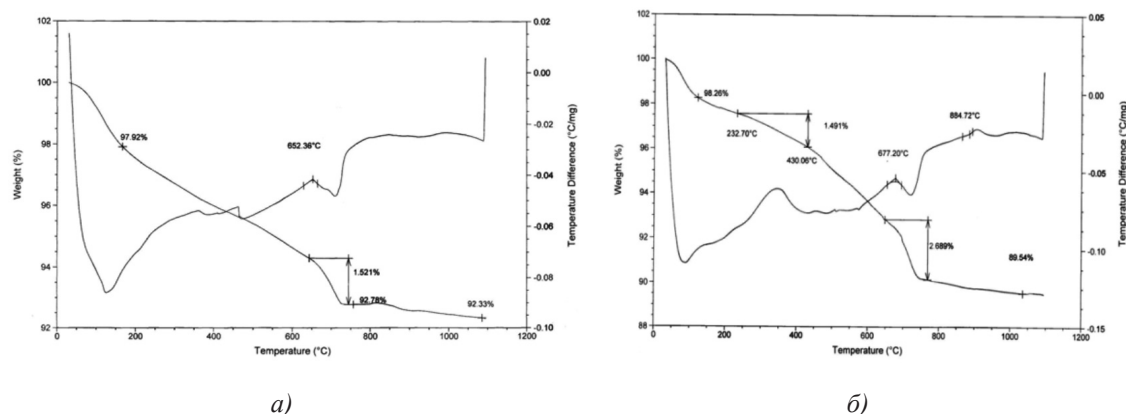


Рис. 2. Дериватограммы нефелинового шлама: а) свежий шлам; б) лежалый шлам

Нефелиновый шлам является побочным продуктом производства глинозема. В процессе выщелачивания нефелино-известковых спеков образуется алюминатный раствор и нефелиновый (белитовый) шлам [1–3].

Химический состав нефелинового шлама Ачинского глиноземного комбината представлен в табл. 1.

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа (рис. 1) показали, что основной кристаллической фазой, содержащейся в нефелиновом шламе, является двухкальциевый силикат в фазе белита β - Ca_2SiO_4 .

При этом установлено, что в процессе длительного хранения шлама в отвалах за счет естественной гидратации двухкальциевого силиката Ca_2SiO_4 образуется значительное количество гидросиликатов и карбонатов кальция.

Проведенный термогравиметрический анализ (рис. 2) показывает наличие эндотермического эффекта и значительную потерю массы нефелинового шлама (до 1,5–5,9%) в диапазоне температур 700–750 °С, связанного с разложением карбоната кальция [3].

Частицы нефелинового шлама характеризуются высокой пористостью, достигающей 30–60% при размере пор от 10 до 1000 мкм.

Фракционный состав нефелинового шлама (табл. 2) характеризуется преобладающим содержанием фракций 0,5 + 0,315 мм и –0,315 + 0,08 мм, в сумме превышающих 50 мас.%. Это позволяет использовать его для получения строительных материалов без дополнительного измельчения.

Анализ результатов химического, минералогического и гранулометрического составов нефелинового шлама Ачинского глиноземного комбината позволил выявить перспективность его использования для производства строительных материалов за счет высокотемпературного и гидрохимическо-

го синтеза новых кристаллических фаз, позволяющего получать материалы с высоким уровнем физико-механических свойств.

Результаты исследования и их обсуждение

В работе выбраны два направления исследований использования нефелинового шлама для производства строительных материалов. Одно из направлений связано с получением качественной фасадной керамической плитки, характеризующейся низкими значениями усадки при обжиге и высокой прочностью при изгибе.

На основе нефелинового шлама в сочетании с каолинит-гидрослюдистой глиной Компановского месторождения и кварцевым песком разработаны составы керамических масс, обеспечивающие достижение требуемых физико-механических показателей фасадной керамической плитки за счет направленного синтеза полезных кристаллических фаз в процессе обжига.

Прогнозируемыми полезными кристаллическими фазами могут быть геленит и анортит, синтез которых предположительно в твердой фазе может наблюдаться при температуре выше 400 °С и идти наиболее активно при 800–900 °С. Кроме того, основной кристаллической фазой в структуре керамического материала при температуре обжига 1000–1100 °С предполагается β -воластонит, образующий армирующий каркас из разнонаправленных игольчато-волокнистых кристаллов [3–5].

К основным факторам, оказывающим основное влияние на формирование кристаллической фазы воластонита, относятся: молярное соотношение CaO/SiO_2 , гранулометрический состав сырьевых материалов, температура спекания и продолжительность изотермической выдержки, а также способ и давление формования.

Таблица 2

Фракционный состав нефелинового шлама

Материал	Содержание фракций, %						
	-2,5 + + 1 мм	-1 + +0,8 мм	-0,8 + +0,5 мм	-0,5 + +0,315 мм	-0,315 + +0,08 мм	-0,08 + +0,056 мм	менее 0,056 мм
Нефелино- вый шлам	10,3	6,4	16,1	24,7	35,4	2,9	3,9

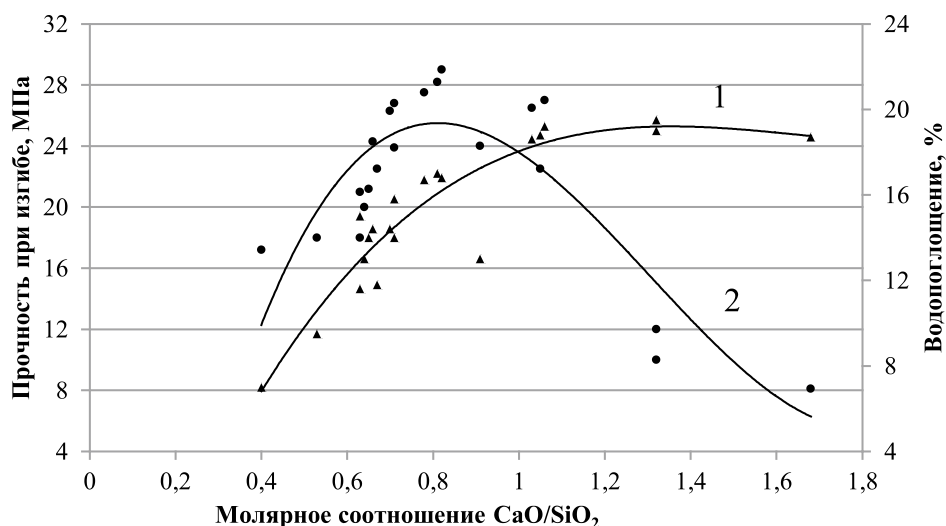


Рис. 3. Зависимость водопоглощения (1) и прочности при изгибе (2) образцов от молярного соотношения CaO/SiO_2 при температуре обжига 1100°C

Оценку степени спеченности керамического черепка в зависимости от изменения молярного соотношения CaO/SiO_2 проводили по показателям водопоглощения (%) и предела прочности при изгибе (МПа).

Экспериментальным путем установили оптимальную область молярного соотношения CaO/SiO_2 (0,55–0,65), обеспечивающую получение образцов фасадной керамической плитки с высокой прочностью на изгиб (18–22,5 МПа) и водопоглощением менее 12, что соответствует требованиям стандартов [6]. Зависимости водопоглощения (1) и прочности при изгибе (2) образцов от молярного соотношения CaO/SiO_2 при температуре обжига 1100°C представлены на рис. 3.

С увеличением удельной поверхности нефелинового шлама увеличивается свободная энергия его частиц, что способствует твердофазному синтезу волластонита. Содержание волластонита увеличивается от 5,52 до 16,2 мас. %, при этом содержание ларнита снижается от 14,3 до 6,12 мас. %, а кварца от 53,1 до 48,7 мас. %.

Выявленные закономерности взаимосвязи фракционного состава сырья и свойств композиционных материалов распространяются как на силикатные системы, так и на анодные массы при производстве алюминия электролизом.

Вторым перспективным направлением исследования выбрано применение нефелинового шлама для производства легких ячеистых бетонов. Наиболее предпочтительно использование свежего нефелинового шлама, содержащего помимо двухкальциевого силиката $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, значительное количество свободного оксида кальция до 20 мас. % в форме гидроксида $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [7–9].

Состав экспериментальных образцов газобетона представлен в табл. 3.

Нефелиновый шлам подвергали дополнительному измельчению на кольцевой мельнице с получением частиц размером менее 70 мкм и удельной поверхностью 2300–2700 $\text{см}^2/\text{г}$, что позволило в полной мере использовать его вяжущие свойства [10].

Таблица 3

Вещественный состав газобетона

Компоненты газобетона	Содержание компонентов, мас. %					
	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5	Состав 6
Портландцемент марки М400	44	44	44	44	44	44
Песок строительный	50	40	30	20	10	–
Нефелиновый шлам	0	10	20	30	40	50
Гипс марки Г-6	6	6	6	6	6	6
Алюминиевая пудра ПАП I (сверх 100%)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

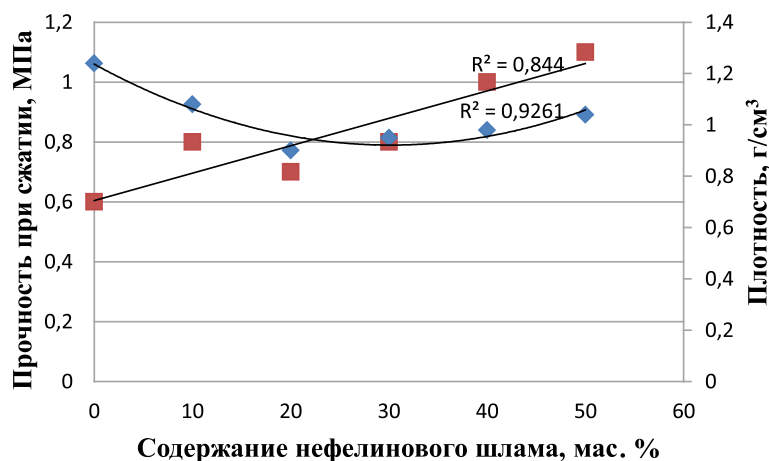


Рис. 4. Зависимость плотности и прочности при сжатии образцов газобетона в зависимости от содержания нефелинового шлама

На фиксированном уровне поддерживали В/Т отношение – 0,5, содержание газообразователя (алюминиевая пудра) – 0,2 мас.%. Формирование пористой структурой газобетона оценивали по показаниям плотности (г/см^3) и прочности при сжатии (МПа) образцов газобетона на 21 сутки твердения в нормально-влажностных условиях при температуре 20 °С (рис. 4).

Установлено, что добавление нефелинового шлама способствует повышению прочности образцов. Максимальная прочность 1,1 МПа получена в образцах, содержащих 50 мас.% нефелинового шлама и 44 мас.% портландцемента. При этом плотность бетона составляет $1,04 \text{ г/см}^3$, что позволяет отнести его к классу конструкционно-теплоизоляционных бетонов.

Повышение прочности газобетона с увеличением содержания нефелинового шлама объясняется процессами гидратации основного минерала нефелинового шлама с формированием высокопрочных кристаллических структур по реакции $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2) + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$. Также в качестве вяжущего выступает содер-

жающийся в нефелиновом шламе $\text{Ca}(\text{OH})_2$, твердение которого способствует дополнительному приросту прочности.

Заключение

Предложены пути утилизации нефелинового шлама в производстве фасадной керамической плитки и ячеистых бетонов.

Установлена взаимосвязь химического состава нефелинового шлама с процессами фазообразования в керамических массах в процессе обжига и формированием высокопрочных керамических структур.

Выявлена оптимальная область молярного соотношения CaO/SiO_2 (0,55–0,65), обеспечивающая получение образцов облицовочных керамических материалов с показателями высокой прочности на изгиб (18–22,5 МПа) и водопоглощением менее 12, соответствующими требованиям стандартов.

Установлено, что добавление нефелинового шлама способствует повышению прочности газобетона. Максимальная прочность 1,1 МПа получена в газобетонах, содержащих 50 мас.% нефелинового шлама и 44

мас. % портландцемента. При этом плотность газобетона составляет $1,04 \text{ г/см}^3$, что позволяет отнести его к классу бетонов конструкционно-теплоизоляционного назначения.

Список литературы

1. Шморгуненко Н.С., Корнеев В.И. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства: учеб. пособие. М.: Metallurgia, 1982. 128 с.
2. Шиманский А.Ф., Погодаев А.М., Самойло А.С., Вещагин В.И. Твердофазный синтез волластонита и исследование эксплуатационных характеристик керамики на его основе // Огнеупоры и техническая керамика. 2009. № 3. 40–44.
3. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Гриценко Д.А., Осокин Е.Н., Таскин В.Ю. Синтез керамических облицовочных материалов в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 4 [Электронный ресурс]. URL: www.science-education.ru/104-6670 (дата обращения: 17.01.2019).
4. Столбоушкин А.Ю. Теоретические основы формирования керамических матричных композитов на основе техногенного и природного сырья // Строительные материалы. 2011. № 2. С. 10–13.
5. Седельникова М.Б., Лисенко Н.В., Погребенков В.М. Керамические пигменты со структурой диортосликатов // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 318. № 3. С. 31–36.
6. Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М., Ступко Т.В., Раева О.В., Шестаков И.Я. Формирование структуры облицовочной керамики на базе грубозернистого техногенного сырья // Фундаментальные исследования. 2013. № 4–3. С. 560–565.
7. Пат. 2560740 Российская Федерация, МПК С 04 В 28/04. Вяжущее на основе нефелинового шлама для дорожного строительства / А.Н. Анушенков. Заявитель и патентообладатель: ООО «Экологический Инжиниринговый Центр». № 2014134546/03; заявл. 22.08.2014; опубл. 20.08.2014. Бюл. № 23.
8. Пат. 2491258 Российская федерация, МПК⁷ С 04 В 38/10 (2006.01). Смесь для автоклавного пенобетона / С.Ю. Петрунин, Л.В. Закревская, В.Е. Ваганов, Б.Г. Ким, М.Ю. Попов; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО «Петербургский государственный университет путей сообщения». № 2011142670/03; заявл. 21.10.2011; опубл. 27.04.2013. Бюл. № 12.
9. Плотников В.В., Ботаговский М.В. Ресурсберегающая технология использования промышленных отходов при получении бетонов низкой плотности // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. 2014. № 4. С. 65–77.
10. Плотников В.В., Ботаговский М.В. Исследование процессов получения теплоизоляционного пенобетона на основе механоактивированной в РПА бесцементной вяжущей композиции из гранулированного доменного шлака и нефелинового шлама // Инновации в строительстве – 2017: материалы международной научно-практической конференции. 2017. С. 97–102.