

УДК 666.9

© С. А. Черевко, ст. преподаватель
(Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет,
Санкт-Петербург, Россия)
Email: c3a@bk.ru

DOI 10.23968/1999-5571-2022-19-6-100-107

© S. A. Cherevko, senior lecturer
(Saint Petersburg State University
of Architecture and Civil Engineering,
St. Petersburg, Russia)
E-mail: c3a@bk.ru

УСКОРИТЕЛЬ СХВАТЫВАНИЯ ИЗВЕСТКОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

ACCELERATOR FOR LIME MIXTURE SETTING BASED ON MAN-MADE RAW MATERIALS

В статье приводятся результаты исследования, посвященные вопросам переработки техногенного сырья (солевого шлака) от переплавки алюминия. Предлагается технологический процесс, целевым продуктом которого является эффективный ускоритель схватывания строительных смесей на основе извести. Приведены данные по химическому и минеральному составу шлака. Разработана принципиальная технологическая схема переработки техногенного сырья. Выполнена лабораторная апробация предложенного технологического процесса. Показана эффективность применения полученного ускорителя на строительных смесях. Результаты исследования могут быть использованы для проектирования строительных смесей различного назначения на основе извести, в том числе для выполнения реставрационных работ.

Ключевые слова: техногенное сырье, шлак алюминия, известковые смеси, ускоритель схватывания, рентгенофазовый анализ.

The article presents the results of a study on the processing of man-made raw materials (salt slag) from aluminum smelting. A technological process is proposed, the target product of which is an effective accelerator for lime-based building mixes' setting. Data on the chemical and mineral composition of slag are given. A basic technological scheme for processing man-made raw materials has been developed. Laboratory approbation of the proposed technological process was performed. The efficiency of using the obtained accelerator on building mixes is shown. The results of the study can be used for the design of building mixes for various purposes based on lime, including those intended for performing restoration work.

Keywords: man-made raw materials, aluminum slag, lime mixtures, setting accelerator, X-ray phase analysis.

Введение

Вторичное минеральное сырье — это ценный ресурс для многих отраслей промышленности. При правильной переработке исходного природного сырья получаемые попутные материалы не уступают по ценности природным, а иногда и превосходят его. Зачастую технологический процесс обеспечивает только качество целевого продукта, при этом на свойства попутно образуемых материалов внимания не обращается. Важной задачей современного материаловедения является исследование возможных путей вовлечения вторичной сырьевой базы в технологические процессы. Решение данной задачи позволит сэкономить невозобновляемые при-

родные ресурсы, а также снизить экологическую напряженность [1].

Строительная промышленность является отраслью, которая постоянно нуждается в минеральном сырье, и это делает её перспективной с точки зрения использования вторичного минерального сырья. Применение некоторых крупнотоннажных попутных продуктов является на сегодняшний день обыденным технологическим процессом, в качестве примера можно привести использование металлургических шлаков при производстве портландцемента или минеральной ваты. Но эти примеры малочисленны, и большое количество накопленных и пополняемых техногенных материалов не находят стабильную область использования. В числе таких

продуктов — солевой шлак от вторичной переплавки алюминия [2].

Солевой шлак образуется в процессе производства вторичного алюминия при переплавке алюминиевого лома. В расплав добавляется флюс, позволяющий повысить выход металла, который представляет собой соль или смесь солей: хлориды, фториды щелочных и щелочноземельных металлов. При вторичной переплавке может образовываться до 20 % шлака, который зачастую не перерабатывается, а складировается в отвалы [3–7].

Внешне шлак представляет собой сыпучий полидисперсный материал (рис. 1).

Для установления рациональной области применения исследуемого материала определены химический (элементный) и минеральный состав. Химический состав четырех аликвот шлака представлен в табл. 1.

Минеральный состав устанавливался методом рентгеновской дифрактометрии. Рентгенограмма исследуемого шлака приведена на рис. 2. Расшифровка рентгенограммы показала наличие следующих минералов: ко-



Рис. 1. Общий вид солевого шлака

рунд — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, кварц — $\alpha\text{-SiO}_2$, шпинель — $(\text{Mg, Fe})\cdot\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, кремний — Si, бемит — $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})_3$, нордстандит — $\text{Al}(\text{OH})_3$, гидротальцит — $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, нитрид алюминия — AlN, кальцит — CaCO_3 .

Количественный анализ проводился методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда). Результаты анализа представлены в табл. 2.

Анализ химического и минерального составов показал, что в шлаке содержится значительное количество алюминия, большая часть которого находится в соединениях: бемит, корунд, нордстандит.

В результате выдвинута гипотеза о возможности получения добавки-ускорителя на основе соединений алюминия. В качестве целевого вещества предлагается гидрокарбоалюминат натрия.

Методы

В работе использовались стандартные и научные методы исследований.

Химический состав шлака определялся методом энергодисперсионного анализа на аналитическом комплексе сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH (рис. 3).

Минеральный состав устанавливался методом рентгеновской дифрактометрии [8–10]. Использовался порошковый дифрактометр D2 PHASER, Bruker (рис. 4).

Материал анода рентгеновской трубки — кобальт ($\text{K}\alpha_1$ с $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$); время экспозиции в точке — 0,2 с; угловой диапазон 2θ — $9 \div 140^\circ$; ускоряющее напряжение $U_{\text{уск}} = 30 \text{ кВ}$; ток цепи анода $i = 10 \text{ мА}$.

Расшифровка рентгенограммы проводилась с использованием программного обеспечения DIFFRAC.EVA (BRUCER) и TOPAZ (BRUCER).

Химический состав растворов устанавливался с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Shimadzu ICPE-9000 (рис. 5) [11].

Таблица 1

Элементный состав солевого шлака, %

| № алиquotы | C | O | F | Na | Mg | Al | Si | K | Ca | Fe | Cu |
|------------|-------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| 1 | 10,52 | 52,20 | 3,83 | 0,36 | 2,42 | 24,85 | 2,38 | 0,62 | 0,77 | 1,32 | 0,73 |
| 2 | 13,07 | 49,78 | 3,18 | – | 2,18 | 20,74 | 2,52 | 0,79 | 2,42 | 3,37 | 1,95 |
| 3 | 18,35 | 50,38 | 3,76 | 0,41 | 1,93 | 18,24 | 4,22 | 0,58 | 0,63 | 0,99 | 0,52 |
| 4 | 10,47 | 52,20 | 3,71 | 0,56 | 2,58 | 23,37 | 3,46 | 0,62 | 1,06 | 1,33 | 0,64 |

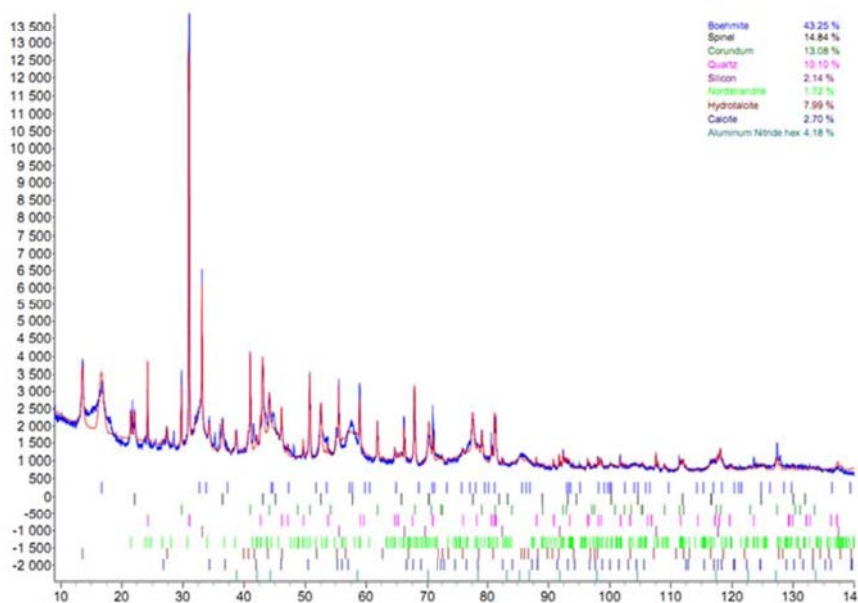


Рис. 2. Рентгенограмма солевого шлака

Таблица 2

Результаты количественного анализа методом Ритвельда

| Минеральная фаза | %, масс. расчётные значения |
|---------------------------|-----------------------------|
| Бемит | 43 |
| Шпинель | 15 |
| Корунд | 13 |
| Кварц | 10 |
| Кремний | 2 |
| Гидроталькит | 2 |
| Нордстандит | 8 |
| Кальцит CaCO ₃ | 3 |
| Нитрид алюминия | 4 |



Рис. 4. Общий вид дифрактометра D2 PHASER



Рис. 3. Общий вид электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH



Рис. 5. Общий вид атомно-эмиссионного спектрометра Shimadzu ICPE-9000

Реологические характеристики строительной смеси определялись с использованием динамического сдвигового реометра Physica MCR 102 (рис. 6). Прибор предназначен для определения динамической вязкости различных сред. В работе использовалась измерительная схема «плоскость-плоскость» (рис. 7) [12].



Рис. 6. Общий вид динамического сдвигового реометра Physica MCR 102, Anton Paar



Рис. 7. Измерительная схема реометра Physica MCR 102, Anton Paar, тип «плоскость – плоскость»

Результаты

Предложена принципиальная технологическая схема переработки солевого шлака с получением гидрокарбоалюмината натрия (рис. 8).

Первичным этапом получения целевого вещества из техногенного сырья является выщелачивание. Процесс заключается в обработке материала раствором едкого натрия (NaOH). Предварительно производится механическая подготовка шлака: дробление и мокрый помол в шаровой мельнице — таким образом удаляется солевая составляющая шлака. После этого обес-

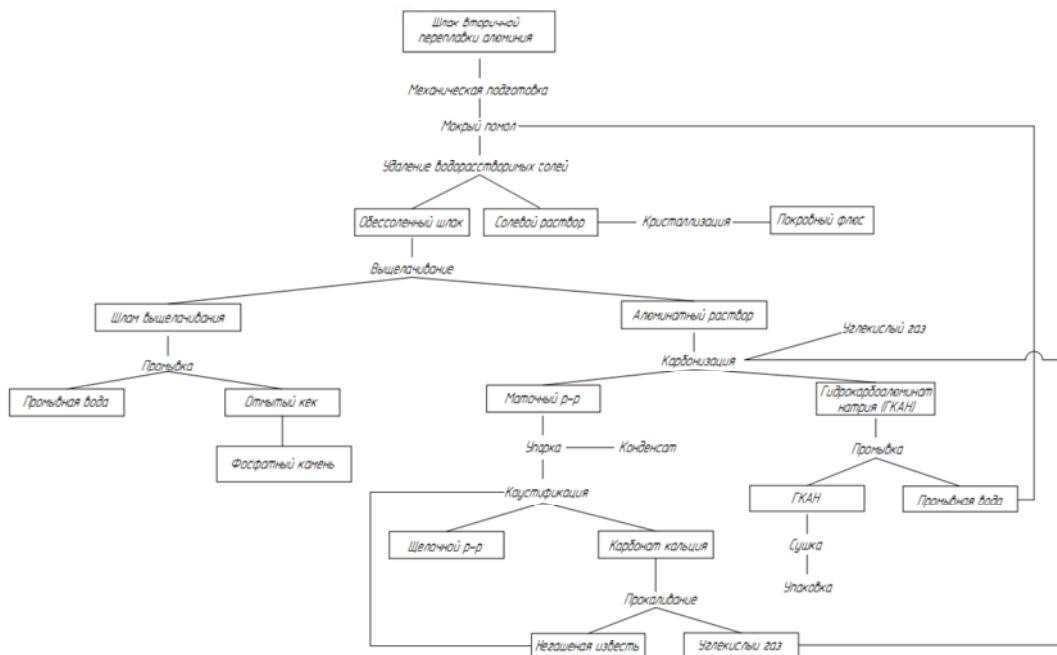


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема переработки солевого шлака

соленый шлак обрабатывается раствором едкого натрия, в результате чего большая часть алюминия переходит в раствор в виде алюмината. Далее шлак отмывается от щёлочи и может быть утилизирован в качестве сырья для производства огнеупорных материалов. Полученный алюминатный раствор поступает на карбонизацию. С этой целью через раствор организуется барботаж углекислого газа. Образующийся в процессе карбонизации осадок представляет собой гидрокарбоалюминат натрия. Маточный раствор поступает на переработку — каустификацию, для регенерации едкого натрия.

По предложенной технологии проведена лабораторная апробация. В качестве сырьевого материала использовался солевой шлак алюминия, прошедший мелкую стадию дробления, фракция 0–5 мм. Далее материал подвергался помолу в лабораторной шаровой мельнице. Полученный порошок выщелачивался в растворе гидроксида натрия с концентрацией 20 % масс. Процесс осуществлялся в фторопластовом реакторе объемом 2 л (рис. 9).

Реактор оборудован мешалкой турбинного типа. Синтез велся при температуре 80 °С. Длительность выщелачивания на основании предварительных экспериментов — 60 мин. Затем полученный алюминатный раствор подвергался фильтрованию на вакуумном фильтре. Полученный в результате фильтрации шлак отмывался от щелочи.

Алюминатный раствор переносился в емкость для карбонизации. Процесс карбонизации осуществлялся путем барботирования раствора углекислым газом (рис. 10).

Процесс проводился до достижения раствором водородного показателя $pH = 8$. Полученный осадок отделялся от маточного раствора фильтрацией. Далее проводилась отмывка раствором серной кислоты (концентрация 20 г/л) с целью удаления избытка щелочи. После фильтрации материал сушился при температуре 100 °С. Полученный порошок исследовался методом рентгеновской дифрактометрии (рис. 11).

Расшифровка спектра показала, что полученный порошок представляет собой минерал давсонит с общей формулой $NaAl(CO_3)(OH)_2$.

Таким образом, лабораторно подтверждена возможность получения гидрокарбоалюмината натрия из техногенного сырья.

Синтезированный материал предлагается использовать в качестве модификатора строительных смесей на основе извести [13–14]. Для проверки эффективности модификатора проведено исследование его влияния на реологические характеристики известкового теста. В качестве реологической характеристики определялось напряжение сдвига. Данный показатель позволяет оценить кинетику структурообразования. Проведено сравнение известкового теста без модификатора и с модификатором с дозировкой 3 %, масс. Смеси изготавливались равноподвижными. Полученные реологические кривые представлены на рис. 12.

Анализ полученных кривых показывает, что модификатор в указанной дозировке ускоряет процесс формирования известкового камня и, следовательно, может быть использован в каче-



Рис. 9. Общий вид лабораторной установки для выщелачивания шлака



Рис. 10. Процесс карбонизации алюминатного раствора

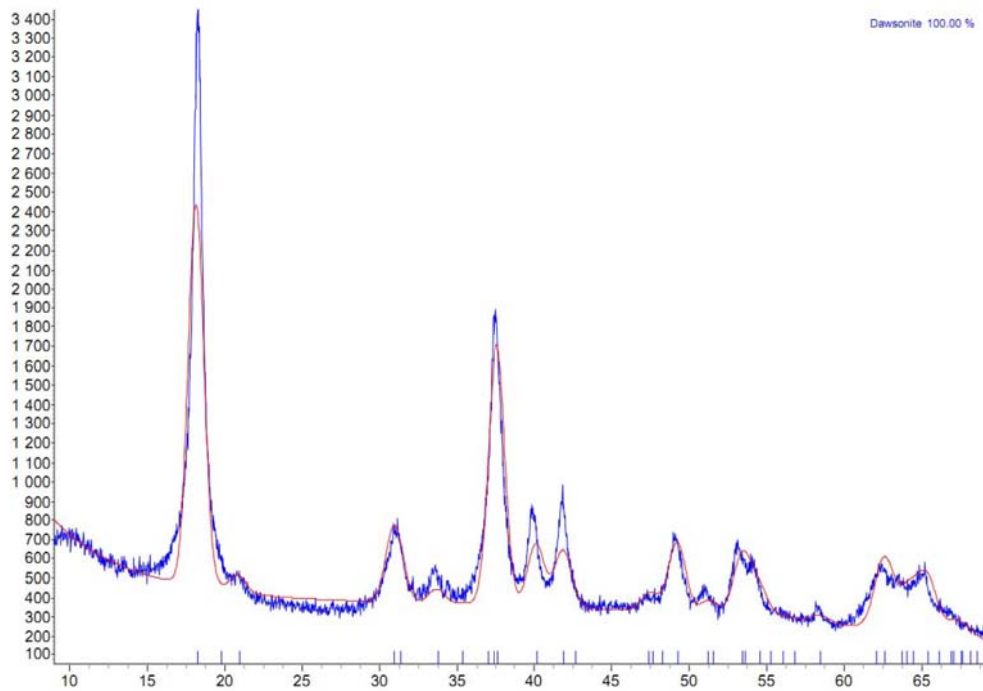


Рис. 11. Рентгенограмма полученного гидрокарбоалюмината натрия

стве ускорителя схватывания строительных смесей на основе извести.

Обсуждение

На сегодняшний момент объем использования извести в строительстве достаточно мал. Это связано в первую очередь с относительно низкой прочностью искусственного камня на основе известкового вяжущего, низкой водостойкостью, а также длительным набором прочностных характеристик. По этой причине портландцемент и гипсовые вяжущие являются доминирующими в современной строительной практике [15].

Несмотря на указанные недостатки, растворы на основе извести обладают рядом преимуществ перед растворами на традиционных видах вяжущих: высокая паропроницаемость, низкая жесткость, низкая гигроскопичность, ремонтнопригодность. Отмеченные свойства наиболее важны для штукатурных составов, кладочных растворов, применяемых для зданий и сооружений с массивными кирпичными конструкциями. Это справедливо не только к новому строительству, но и к объектам строительства, подлежащим реставрации [16–18]. Поэтому актуальность производства и применения известковых растворов неуклонно растет. Важной задачей

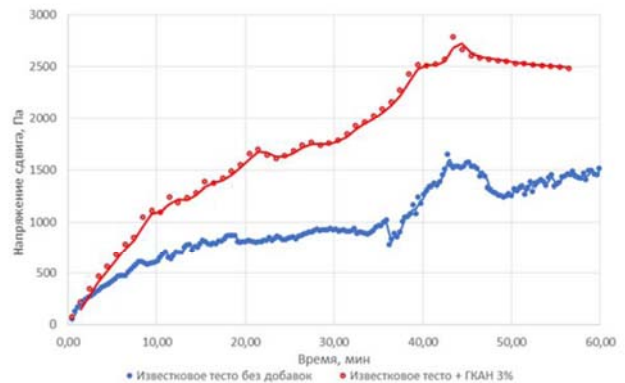


Рис. 12. Реологические кривые известкового теста без добавки и с модификатором

в свете сказанного становится необходимость адаптации известковых смесей к современным условиям и реалиям проведения строительных работ. Традиционным методом решения указанной задачи является использование минеральных добавок, например, портландцемента, гипса, глиноземистого цемента, пуццоланы и т.д. Однако использование подобных добавок в составе известковых смесей приводит к двойственному результату. С одной стороны, ускоряется набор прочности, с другой стороны, существенно ухуд-

шаются важнейшие эксплуатационные параметры (паропроницаемость, гигроскопичность, жесткость, ремонтпригодность) [19, 20].

Синтезированный модификатор может позволить повысить технологичность, но при этом не оказывать негативного влияния на основные эксплуатационные характеристики, присущие известковым растворам.

Выводы

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1) изучено техногенное сырье — солевой шлак переплавки алюминия;

2) предложена технологическая схема переработки техногенного сырья с получением модификатора известкового вяжущего;

3) выполнена лабораторная апробация предложенной технологии, в результате чего получен модификатор — гидрокарбоалюминат натрия;

4) показана эффективность работы модификатора в сравнении с бездобавочным известковым тестом.

Библиографический список

1. *Боженов П. И.* Комплексное использование минерального сырья и экология: учебное пособие. Л.: Изд-во АСВ. 1994. 264 с.

2. *Шмитц К., Домагала Й., Хааг П.* Рециклинг алюминия. Справочное руководство М.: АЛЮСИЛ МВиТ, 2008. 528 с.

3. *Сельницын Р. С., Лысенко А.П.* Принципы комплексной переработки отвалов оксидно-солевых алюмосодержащих шлаков с образованием нового техногенного сырья для алюминиевой промышленности // Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения. 2014. № 11. С. 10–14.

4. *Панасюгин А. С., Михалап Д. П., Панасюгин С. А. и др.* Загрязнение атмосферы при хранении шлаков вторичной переработки алюминия // Литье и металлургия. 2013. № 1 (69). С. 66–70.

5. *Галевский, Г. В., Кулагин Н. М., Минцис М. Я.* Экология и утилизация отходов в производстве алюминия. М.: Наука, 2005. 272 с.

6. *Adolfsson D., Robinson R., Engströmb F., Björkman B.* Influence of mineralogy on the hydraulic properties of ladle slag // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41. No. 8. Pp. 865–871.

7. *Борисоглебский Ю. В., Галевский Г. В., Кулагин Н. М., Минцис М. Я., Сиразутдинов Г. А.* Металлургия алюминия. Новосибирск: Наука, 1999. 438 с.

8. *Пуцаровский Д. Ю.* Рентгенография минералов. М.: ЗАО Геоинформмарк, 2000. 288 с.

9. *Боуэн Д. К., Таннер Б. К.* Высокорастворимая рентгеновская дифрактометрия и топография. СПб.: Наука, 2002. 274 с.

10. *Dinnebier R. E., Simon J. L. Billinge.* Powder Diffraction Theory and Practice. Cambridge, UK, RSC Publishing 2008, 604 pp.

11. *Сибирцев В. С.* Экспериментальные методы исследования физико-химических систем. Часть 2. Атомная спектроскопия. СПб: Университет ИТМО, 2016. 44 с.

12. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС, 2003. 312 с.

13. *Шмитц Е. И., Крылова А. В., Шаталова В. В.* Химия цемента и вяжущих веществ: учебное пособие. СПб.: Проспект Науки. 2006. 206 с.

14. *Штарк Й., Вихт Б.* Цемент и известь. Киев, 2008. 480 с.

15. *Balksten K.* (2007) Traditional Lime Mortar and Plaster – Reconstruction with emphasis on durability. PhD Thesis at Chalmers University of Technology. ISBN 978-91-7291-990-7.

16. *Shangina N., Pukharenko Y., Kharitonova T.* Dry mixes for the restoration: basic principles of design. MATEC Web of Conferences 106, 03021 (2017).

17. *Pukharenko Y., Kharitonova T.* Lime Based Dry Mixes with Carbonate Aggregates. International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE) ISSN: 2278-3075, Volume-8 Issue-11, September 2019.

18. *Smirnova O., Kharitonov A.* Optimization of repair mortar used in masonry restoration. SPATIUM. № 42, December 2019, pp. 8–15.

19. *Pukharenko Y. V., Aubakirova I. U., Cherevko S. A.* «Use of salt slag in binder's production», Proceedings of the 12th international conference on contemporary problems of architecture and construction, iccpac 2020. 12. 2021.

20. *Череvко С. А., Морозова Е. В., Харитонов А. М., Пухаренко Ю. В.* «Модификация высокоизвестковых сухих смесей для реставрации», 65-я международная научная конференция астраханского государственного технического университета. Материалы конференции. Астрахань, 2021. С. 126–131.

References

1. *Bozhenov P. I.* *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya i ekologiya* [Complex use of mineral raw materials and ecology]. Leningrad, ASV Publ., 1994, 264 p.

2. *Shmitts K., Domagala Y., Khaag P.* *Retsikling alyuminiya. Spravochnoe rukovodstvo* [Aluminium

recycling. Reference manual]. Moscow, ALYuSIL MViT Publ., 2008, 528 p.

3. Sel'nitsyn R. S., Lysenko A. P. *Printsipy kompleksnoy pererabotki otvalov oksidno-solevykh alyumosoderzhashchikh shlakov s obrazovaniem novogo tekhnogennogo syr'ya dlya alyuminievoy promyshlennosti* [Principles of complex processing of oxide-salt alumina slag dumps with the formation of new technogenic raw materials for the aluminum industry]. *Sovremennaya nauka: aktual'nye problemy i puti ikh resheniya – Modern Science: Current Problems and Ways of Solution*, 2014, no. 11, pp. 10–14.

4. Panasyugin A. S., et al. *Zagryaznenie atmosfery pri khraneniі shlakov vtorichnoy pererabotki alyuminiya* [Atmospheric pollution during the storage of aluminum recycling slag]. *Lit'e i metallurgiya – Casting and metallurgy*, 2013, no. 1 (69), pp. 66–70.

5. Galevskiy G. V., Kulagin N. M., Mintsis M. Ya. *Ekologiya i utilizatsiya otkhodov v proizvodstve alyuminiya* [Ecology and utilization of wastes in aluminum production]. Moscow, Nauka Publ., 2005, 272 p.

6. Adolfsson D., Robinson R., Engströmb F., Björkman B. Influence of mineralogy on the hydraulic properties of ladle slag. *Cement and Concrete Research*, 2011, vol. 41, no. 8, pp. 865–871.

7. Borisoglebskiy Yu. V., Galevskiy G. V., Kulagin N. M., Mincis M. Ya., Sirazutdinov G. A. *Metallurgiya alyuminiya* [Metallurgy of Aluminum]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1999, 438 p.

8. Pushcharovskiy D. Yu. *Rentgenografiya mineralov* [X-ray radiography of minerals]. Moscow, ZAO Geoinformmark Publ., 2000, 288 p.

9. Bouen D. K., Tanner B. K. *Vysokorazreshayushchaya rentgenovskaya diffraktometriya i topografiya* [High resolution X-ray diffractometry and topography]. St. Petersburg, Nauka Publ., 2002, 274 p.

10. Dinnebier R. E., Simon J. L. Billinge. *Powder Diffraction Theory and Practice*. Cambridge, UK, RSC Publishing 2008, 604 p.

11. Sibirtsev V. S. *Eksperimental'nye metody issledovaniya fiziko-khimicheskikh sistem. Chast' 2.*

Atomnaya spektroskopiya [Experimental methods of investigation of physical and chemical systems. Pt. 2. Atomic spectroscopy]. St. Petersburg, ITMO Publ., 2016, 44 p.

12. Shramm G. *Osnovy prakticheskoy reologii i reometrii* [Fundamentals of practical rheology and rheometry]. Moscow, KolosS Publ., 2003, 312 p.

13. Shmit'ko E. I., Krylova A. V., Shatalova V. V. *Khimiya tsementa i vyazhushchikh veshchestv* [Chemistry of cement and binders]. St. Petersburg, Prospekt Nauki Publ., 2006, 206 p.

14. Shtark Y., Vikht B. *Tsement i izvest'* [Cement and lime]. Kiev, 2008, 480 p.

15. Balksten K. *Traditional Lime Mortar and Plaster – Reconstruction with emphasis on durability. Ph D Thesis at Chalmers University of Technology*. (2007) ISBN 978-91-7291-990-7.

16. Shangina N., Pukharenko Y., Kharitonova T. Dry mixes for the restoration: basic principles of design. *MATEC Web of Conferences*, 106, 03021 (2017).

17. Pukharenko Y., Kharitonova T. Lime based dry mixes with carbonate aggregates. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE)*. ISSN: 2278-3075, September 20, Vol. 8, iss. 11, 19 p.

18. Smirnova O., Kharitonov A. Optimization of repair mortar used in masonry restoration. *SPATIUM*, December 2019, no. 42, pp. 8–15.

19. Pukharenko Y. V., Aubakirova I. U., Cherevko S. A. *Use of salt slag in binder's production*. In: Proceedings of the 12-th international conference on contemporary problems of architecture and construction, ICCPAC 2020, 12. 2021.

20. Cherevko S. A., Morozova E. V., Kharitonov A. M., Puharenko Yu. V. *Modifikatsiya vysokoizvestkovykh suhih smesey dlya restavratsii* [Modification of high-lime dry mixtures for restoration work]. *Trudy 65-oy mezhdunarodnoy nauchnoi konferentsii astrakhanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of the 65-th International scientific conference of Astrakhan State Technical University]. Astrakhan, 2021, pp. 126–131.