

УДК 625.07:67.08 (574)

УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ КАЗАХСТАНА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.А. Мымрин¹, К.П. Алексеев¹,
Е.К. Айбульдинов²

¹ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ, г. Куритиба, Бразилия

²АО «НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
«ПАРАСАТ», г. Астана, КАЗАХСТАН

Разработан метод укрепления широко распространенного природного суглинка Казахстана щелочным шлаком конвертерного производства Карагандинского металлургического комбината АО «АрселорМиттал Темиртау», красным шламом обогащения боксита Павлодарского алюминиевого завода и отходами производства извести. Разработанные основания значительно увеличивают прочность и долговечность автодорог. Их широкое использование в практике строительства позволит решить экологические проблемы индустриальных районов страны и резко повысит экономическую эффективность дорожного строительства.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: шлаки, красный шлам, отходы производства извести, местные природные грунты, химическое взаимодействие, механические свойства, экономическая и экологическая эффективность.

Для повышения качества строительства экономически и экологически высоко эффективных оснований автодорог и значительного увеличения их долговечности разработан метод укрепления местных грунтов шлаком черной металлургии, активированным щелочными отходами казахской промышленности.

Выполнение этой задачи может быть достигнуто путем замены традиционных материалов оснований автодорог (песка, щебня, гравия и др.) промышленными отходами Республики Казахстан – щелочным шлаком конвертерного производства Карагандинского металлургического комбината АО «Арселор-Миттал Темиртау», красным шламом обогащения боксита Павлодарского алюминиевого завода и отходами производства извести, которые используются в различных соотношениях для укрепления широко распространенного природного суглинка Казахстана.

INDUSTRIAL WASTES OF KAZAKHSTAN UTILIZATION AS RAW MATERIALS FOR ENVIRONMENTALLY FRIENDLY CONSTRUCTION MATERIALS PRODUCTION

V.A. MYMRIN,
K.P. ALEKSEEV, E.K. AYBULDINOV

It is developed a method of Kazakhstan widespread natural loam strengthening by converter slag of Karaganda Metallurgical Plant JSC «ArcelorMittal Temirtau» in composites with Pavlodar aluminum plant waste of bauxite red mud processing, activate by a lime production waste. Developed material significantly increases the strength and durability of highways bases. Their widespread use in construction will solve the environmental problems industrial areas of the country and dramatically increase the economic efficiency of road construction.

KEYWORDS: slag, red mud, lime production waste, local natural soils, chemical waste interaction, mechanical properties, economic and ecological efficiency.

Все вышеперечисленные отходы, использованные в настоящем проекте в качестве сырья для производства строительных материалов, загрязняют окружающую среду и наносят значительный ущерб здоровью населения и природе страны.

Процесс химического обогащения бокситовой руды, содержащей обычно около 50% Al_2O_3 , методом Бауэра, заключается в ее обработке NaOH с целью удаления большинства неалюминиевых компонентов (Fe, Ca, Si и др.), преимущественно железа, определяющего темно-красный цвет поступающего в отходы шлама.

В Европейском каталоге отходов и Списке опасных отходов WMP 2003-2007-Е красный шлам (КШ) классифицирован как неопасный отход, несмотря на его предельно высокую щелочность ($pH \geq 13,5$) (Metal Bulletin, 2013).

Мировая добыча бокситов в 2011 г. составила около 211 млн т с ежегодным производством КШ около 140 млн т, что оказывает большое разрушительное воздействие на окружающую среду планеты [12]. Кроме предельно высокой рН по данным Гринпис [2] КШ содержит 660 мг/кг хрома, 110 мг/кг мышьяка и 1,2 мг/кг ртути и поэтому должен быть причислен к опасным отходам. Справедливость мнения Гринпис была подтверждена венгерской трагедией 2010 г., когда при прорыве плотины отвала завода Ajkai Tímfoldgyár около 500 000 м³ КШ залили 40 км² территории. Волна высокощелочного отхода достигла одного города и деревни, где погибло 9 человек и тяжело пострадали еще 122 человека.

Единственным методом предотвращения подобных трагедий в Казахстане является разработка научно-обоснованных методов утилизации промышленных отходов и их применение на промышленном уровне с высоким экономическим и экологическим эффектом.

В частности, КШ может быть использован для производства цемента [7], цементного клинкера [14], для щелочной активации вяжущих материалов [16], для производства керамики и как абсорбент [15], как абсорбент меди и цинка [4] и других тяжелых металлов [11].

В.А. Мыррин и др. [1, 8, 9] использовали КШ (52–78 вес. %) в композиции с отвальным шлаком черной металлургии (20–45%) и отходом производства извести (4–8%) для производства безобжигового кирпича. Прочность при одноосном сжатии материала к 14 суткам упрочнения достигала 3,9 МПа, к 28 суткам – 5,3 МПа и через год – 9,1 МПа; коэффициент водоустойчивости был равен 0,85 при величине коэффициента линейного расширения 1,5–2,0%. Эти характеристики позволяют использовать разработанные материалы в качестве оснований автодорог, аэродромов (кроме взлетно-посадочных полос), ядер плотин, оснований промышленных отвалов, для производства строительных материалов и т. п. Одним из главных преимуществ материалов, разработанных авторами, является отсутствие отходов в конце технологических процессов и возможность реутилизации этих материалов в конце их службы в качестве экологически безопасных компонентов новых материалов.

Шлаки черной металлургии издавна использовались преимущественно как инертные каменные материалы при строительстве оснований автодорог. Многочисленные фазовые переходы при охлаждении и гидратации шлаков часто приводят к увеличению их объема и к пучению асфальтовых покрытий со срочной необходимостью полной замены таких оснований. В качестве вяжущего природных грунтов использовались гранулированные шлаки, которые производились только как добавка в цементный клинкер. Этот метод интенсивно разрабатывался в 1970–1980 годы.

В. А. МЫРРИН,
К. П. АЛЕКСЕЕВ, Е. К. АЙБУЛДИНОВ
УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ
КАЗАХСТАНА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ
ПРОИЗВОДСТВА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Среди современных публикаций можно найти много статей по укреплению наиболее трудных монтмориллонитовых набухающих глин. Например, Т.Р. Урмила и Т.В. Прити [10] укрепляли набухающие грунты золой уноса (5–20%), доменным гранулированным шлаком (5–20%) и смесью оптимального количества золы с 15–25% добавками граншлака. Было установлено, что наибольший эффект обеспечивается 20% добавкой шлака. А. Деванур и М.С. Нагакумар [5] стабилизировали монтмориллонитовые глины Индии, занимающие около 20% ее территории, добавками доменного шлака в количестве 10–50%. Г. Тахелмаюм и др. [13] укрепляли монтмориллонитовые грунты доменными граншлаками.

Попытки использования отвальных шлаков черной металлургии для укрепления грунтов не давали положительных результатов. Ученые исследовали возможности укрепления грунтов гранулированными шлаками, полагая, что в результате многолетнего пребывания в призаовских промышленных отвалах под воздействием атмосферной влаги, дождей, тающего снега и взаимодействия с СО₂ воздуха отвальные шлаки, используемые в этом проекте, карбонизировались, их вяжущая способность упала и проявляется лишь к полугодичному или годовичному возрасту образцов. Эта проблема была решена [1] путем сочетания механической активации отвального шлака помолом и химической активации с помощью введения в шлако-грунтовые смеси щелочных активаторов типа небольших добавок извести или цемента, или высокощелочных промышленных отходов. В этом случае химическое взаимодействие между грунтом и шлаком резко ускоряется, особенно в начальном периоде гидратации смеси и механические свойства новых материалов значительно превышают требования российских стандартов СН-25-74 [20]. Одной из таких щелочных добавок может служить красный шлам обогащения боксита, в огромном количестве накопившийся в отвалах АО «Алюминий Казахстана» и негативно воздействующий на окружающую среду. Его утилизация на промышленном уровне значительно улучшит качество жизни местного населения и снизит себестоимость производства строительных материалов с увеличением их прочностных свойств.

Целью настоящего проекта является разработка новых строительных материалов для оснований автодорог с применением шлака черной металлургии, активированного щелочными добавками промышленных отходов Казахстана, в качестве вяжущего местных природных суглинистых грунтов.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. МЕТОДЫ

Исследования проводились на базе Федерального технологического университета Бразилии комплексом

взаимодополняющих методов. Химический состав сырьевых материалов был изучен с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа на спектрометре фирмы Philips/Panalytical, модель PW2400. Изменение минерального состава исходных компонентов исследовалось с помощью рентгеновского дифрактометра фирмы Philips, модель PW1830, ускоряющее напряжение 40 кВ, ток 30 мА при монохроматическом излучении λ Cu-K α , в диапазоне 2θ от 2 до 70°; расшифровка дифрактограмм проведена с помощью программного пакета Super-Q, X'Pert High Score, база PDF-2. Морфологические структуры материалов изучены на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 200 LV после напыления образцов чистым (99,999%) золотом. Химический анализ областей образцов и их отдельных точек исследовался энерго-дисперсионным методом на спектрометре фирмы Oxford (Penta FET-Precision) X-АСТ и методом лазерного микроанализа на спектрометре изотопов LAMMA-1000, model X-АСТ. Гранулометрический состав определялся методом лазерного дифракционного анализа распределения размеров частиц (Laser Diffraction Particle Size Distribution Analyzer), модель LA-950-HORIBA. Физические свойства разработанных материалов определялись методами исследования предела прочности образцов при одноосном сжатии, водо- и морозостойкости образцов, их линейного расширения; химические свойства идентифицированы методами изменения величины рН, карбонатности методом кальциметра, выщелачивания и растворения металлов методом атомной абсорбции ААА.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Компонентами новых строительных материалов оснований автодорог являются щелочные шлаки конвертерного производства Карагандинского металлургического комбината (КМК) АО «АрселорМиттал Темиртау», красный шлам Павлодарского алюминиевого завода и некондиционная известь одного из казахских заводов (ОПИ). Различные сочетания этих промышленных отходов использовались в различных процентных соотношениях для укрепления природного суглинка (ПС) как одного из наиболее распространенных грунтов Казахстана.

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Результаты анализа гранулометрического состава (табл. 1) показали, что более половины (50,8%) частиц КШ имеет размер 1–2 мкм (30%) и 10–50 мкм (20,8%). Количество частиц, по размеру приближающихся к 1 мм (250–1000 мкм), составляет только 5%, а превышающих размер 1 мм – 2%. Плотность КШ составляет около 3 г/см³. Удельная поверхность КШ составила 3,500 см²/г, что практически равно удельной поверхности портланд-цемента. Столь высокая дисперсность КШ объясняется высоким уровнем помола боксита в шаровых мельницах по процессу Бауэра (до 0,063 мм) с последующим растворением молотого боксита в концентрированном щелочном растворе с добавлением гидроксида кальция в виде известкового молочка в автоклавных установках. Поэтому используемый в данной работе КШ боксита имеет величину рН=12,8.

Шлак КМК был раздроблен на щековой дробилке и размолот в шаровой мельнице до удельной поверхности 1,200 см²/г. Магнитная фракция железа, выделенная с помощью лабораторного магнита, составила около 9,4% веса шлака. Плотность конвертерного шлака в среднем составляет 2,3 г/см³.

Почти половина (47,02%) частиц суглинка ПС имеет диаметр 10–50 мкм, а 33,83% имеют диаметр от 1 до 10 мкм.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

В химическом составе КШ (табл. 2) содержатся следующие элементы (в вес %): 30,4% суммы окислов железа FeO+ Fe₂O₃, 12,6% Al₂O₃, 14,8% CaO, 11,7% SiO₂, 5,2% TiO₂, 4,6 Na₂O. Кроме того, методом атомной абсорбции в КШ (табл. 3) было установлено наличие значительного количества тяжелых металлов, таких как Pb – 0,17%, Zn – 0,58%, Cu – 1,67%, As – 0,47% и др.

Химический состав ПС (табл. 2) представлен в основном SiO₂ (34,7%), MgO (18,4%), CaO (17,4%) и Al₂O₃ (14,3%).

Основными компонентами состава шлака КМК после удаления из него железа (табл. 2) являются CaO (42,7%) и окислы железа FeO+Fe₂O₃ (21,2%). За ними

ТАБЛИЦА 1.

Гранулометрический состав КШ и ПС, определенный методом лазерной гранулометрии

	мкм	Гранулометрические фракции						
		<1	1–5	5–10	10–50	50–100	100–250	>250
КШ	Вес%	2	45	4,7	20,8	12	8	7
ПС		9,75	8,80	15,28	47,02	10,57	7,53	14,80

по количеству следуют SiO₂ (12,2%) и MgO (9,8%). Поэтому модуль основности МОСН, вычисляемый по формуле: $МОСН = (CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3 + FeO + Fe_2O_3) = (42,7 + 9,8) / (12,2 + 21,2 + 3,4) = 52,5 / 36,8 = 1,43$. Шлак с величиной МОСН ≥ 1 должен быть классифицирован как щелочной, что позволяет надеяться на его достаточно хорошо выраженные вяжущие свойства.

Исследование выщелачивания и растворимости металлов из шлака КМК (табл. 3) не показало превышений предельно допустимых концентраций (ПДК) Санитарных правил и норм СанПиН 2.1.7.1287-03 ни по одному химическому элементу.

В соответствии с российскими нормами ГОСТ 9179-77 содержание CaO + MgO в извести 3 (ниже-

го) сорта должно быть не менее 65%, а CO₂ – не более 11%. Известь, использованная в настоящем проекте в качестве вяжущего материала, имеет (табл. 2) сумму CaO + MgO = 61,9%, а содержание CO₂ = 12,5%, определенное методом кальциметра, в пересчете на формулу доломита равно 21,4%. По обоим компонентам используемая известь выходит за рамки требований к 3 сорту строительной извести и поэтому должна быть классифицирована как отход производства извести.

Объект укрепления ПС состоит в основном из SiO₂, CaO, MgO и Al₂O₃. Заметное количество карбонатов (5,3%) является положительным фактором для укрепления грунта неорганическим вяжущим типа шлака КМК.

Исследование основных механических свойств в соответствии с межгосударственным стандартом ИСО 14688-2:2004 [18], принятым Республикой Казахстан и Российской Федерацией, показало, что число пластичности грунта PI = 15,5%, а показатель текучести LL = 36,7%. Эти характеристики позволяют классифицировать отобранный грунт в соответствии с ГОСТ 25100-2011 и международной нормой ASTM D 2487-2000 [3] как легкий суглинок (PI = 11–19%, LL = 22–45%).

ТАБЛИЦА 2.

Основные компоненты сырьевых материалов, определенные методом РФА

Оксиды	вес. %			
	КШ	КМК	ОПИ	ПС
SiO ₂	11,7	12,2	25,63	34,7
FeO+ Fe ₂ O ₃	30,4	21,2	2,30	4,4
Al ₂ O ₃	12,6	3,4	5,78	14,3
CaO	14,8	42,7	34,50	17,4
MgO	11,1	9,8	27,40	18,4
ППП*	9,6	4,5	0,16	1,7
CO ₂ **	-	7,5	12,5	5,3

* ППП – потери при прокаливании, 1000° С.

** CO₂ методом кальциметра.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ
ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Методом рентгено-дифракционного анализа (рис. 1) установлено, что КШ состоит из боксита Al₂O₃ × nH₂O, магнетита Fe₃O₄, гематита Fe₂O₃ и кварца SiO₂. Очень низкая интенсивность пиков кристаллических решеток минералов при весьма высоком рентгеновском фоне убедительно свидетельствует о большом содержании в КШ аморфного вещества, которое является продуктом разрушения кристалли-

ТАБЛИЦА 3.

Выщелачивание и растворимость (мг/л) металлов из КШ и КМК

Металлы	КШ		КМК		СанПиН*
	Выщелачивание	Растворимость	Выщелачивание	Растворимость	
As	0,47	< 0,001	0,21	< 0,001	10
Ba	< 0,1	<0,1	< 0,1	<0,1	–
Cd	< 0,005	<0,005	< 0,005	<0,005	15
Pb	0,17	<0,01	< 0,01	<0,01	250
Cr total	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	1000
Hg	< 0,001	< 0,0002	< 0,001	< 0,0002	–
Al	0,48	0,85	< 0,10	< 0,10	–
Cu	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	750
Fe	1,67	1,74	0,07	< 0,05	–
Ni	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	200
Zn	0,58	< 0,10	< 0,10	< 0,10	1750

* СанПиН 2.1.7.1287-03 (2010)

ческих решеток вследствие протекания термохимического процесса Бауэра.

Кристаллическая фаза шлака КМК состоит (рис. 1Б) преимущественно из минерала акерманита $\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}$ с небольшими включениями кварца SiO_2 . Акерманит является типичным минералом многих шлаков черной металлургии, особенно основных, с высоким содержанием CaO , к которым относится и шлак КМК (табл. 2). Все рентгеновские пики (рис. 1Б), кроме пика с $2\theta^\circ = 31,5$, имеют очень низкую интенсивность, что свидетельствует о небольшом содержании этих минералов в образце шлака. Очевидно, основная доля образца представлена аморфной фазой, о чем говорит высокий уровень рентгеновского фона, и, в частности, стеклообразным материалом, индицируемым по характерному гало стекла между $2\theta^\circ = 20-36^\circ$.

ОПИ (рис. 1В) представлена четырьмя очень слабыми пиками CaO на углах $2\theta^\circ = 33, 38, 54,5$ и 68° , из которых только один самый высокий (при $2\theta^\circ = 38^\circ$) свободен от совпадений с пиками других минералов. Система самых интенсивных пиков дифрактограммы, в частности, с $I = 100\%$ при $2\theta^\circ = 40^\circ$, принадлежит кальциту CaCO_3 , что свидетельствует о недостаточно высокой температуре при его обжиге. На втором месте по интенсивности пиков стоит система рефлексов

портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Этот факт позволяет предположить также, что после недостаточного обжига сырьевого карбоната материал хранился в условиях повышенной влажности. Присутствие магнезита MgCO_3 на дифрактограмме (рис. 1В) и высокое содержание MgO (27–40%) по сравнению 34,50% CaO в химическом составе извести (табл. 2) свидетельствует о том, что сырьем для получения извести был доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

СТРУКТУРА ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Все поверхности образцов КШ при различных увеличениях представлены в виде натечных округлых агрегатов (рис. 2А) различных размеров; поры между ними также имеют различные размеры и формы. При этом не было обнаружено ни одной частицы, которая имела хотя бы отдаленное сходство с кристаллическими телами. Все это подтверждает вывод о значительном преобладании аморфной составляющей в составе образцов КШ.

Микроструктура молотого шлака КМК (рис. 2Б) представлена частицами различных размеров и габитусов, начиная от 200–300 мкм до 0,1–0,2 мкм. Около половины частиц имеют округлую как бы натечную форму, что скорее всего является результатом их гидратации атмосферной влагой при длительном пребывании в заводском отвале.

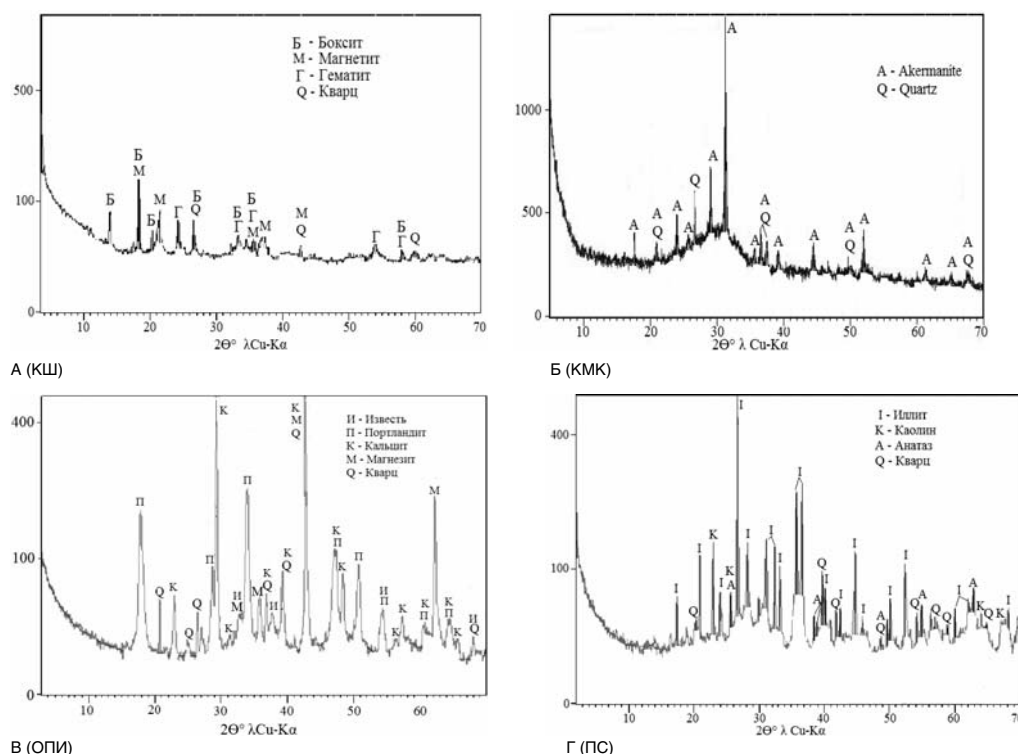
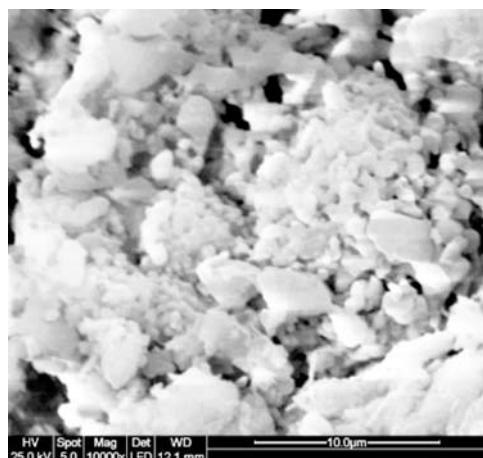
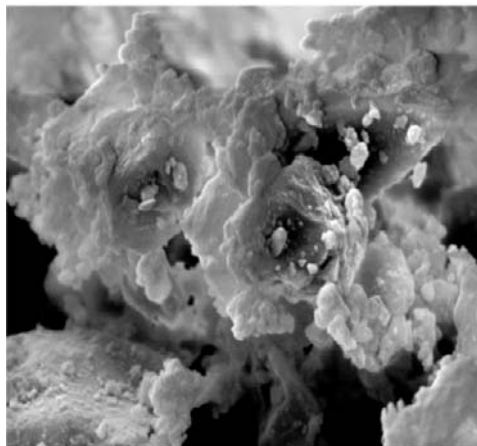


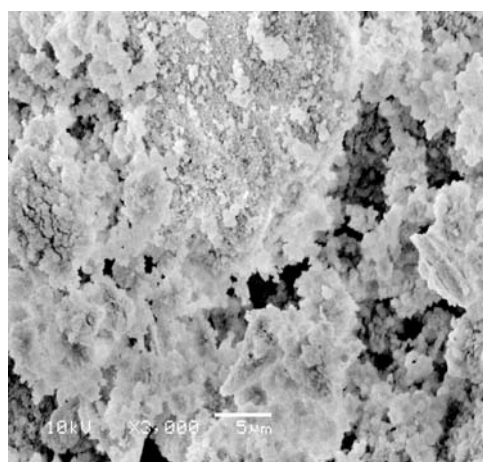
РИС. 1. Рентгеновские дифрактограммы сырьевых материалов: А – красного шлака, Б – шлака КМК, В – извести, Г – природного грунта



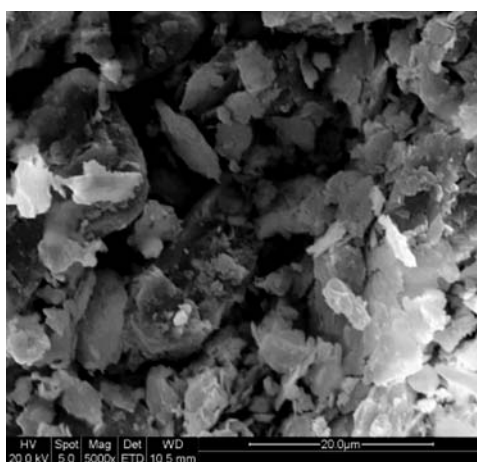
А x10000 10 мкм



Б x15000 1 мкм



В x30000 5 мкм



Г x5000 20 мкм

Рис. 2.

Микроструктура КШ (А), КМК (Б), ОПИ (В) и ПС (Г) при различных увеличениях методом СЭМ

ОПИ представляет собой агломерации округлых зерен различной конфигурации и размера от долей 1 мкм до 1 мм или более. Между этими агломерациями хорошо видны поры также различного размера и очертаний. Такие формирования более свойственны аморфным структурам, чем кристаллическим. Очевидно, кристаллы минералов, установленные (рис. 1В), или находятся внутри аморфных образований или имеют сверхмалые размеры, недоступные для обнаружения при таких увеличениях.

Структура ПС (рис. 2Г) представлена большим количеством частиц различной конфигурации, похожих на бесформенные обломки после механического разрушения в течение длительной геологической истории. Очевидно, этим можно объяснить очень высокий рентгеновский фон при низкой шкале интенсивности кристаллических пиков (рис. 1Г).

УКРЕПЛЕНИЕ ГРУНТА АКТИВИРОВАННЫМ ШЛАКОМ КМК, ШЛАКОМ БОКСИТА И ОТХОДОМ ПРОИЗВОДСТВА ИЗВЕСТИ

ФОРМОВКА ОБРАЗЦОВ

Изготовление образцов производилось из сухих смесей исходных компонентов в различных процентных соотношениях, взвешенных с точностью до 0,1 г, затем производилась их гомогенизация и гидратация до оптимальной влажности (между 10 и 12%). Влажные смеси уплотнялись в пресс-формах под давлением 10 МПа в виде цилиндрических образцов высотой и диаметром 20 мм. Образцы хранились в гидрокамере с влажностью 96–98%.

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ СТАНДАРТОВ

Стандарт СН-25-74 предъявляет ряд технических требований (табл. 4) к основаниям дорожных одежд,

укрепленных золами и шлаками. Величины этих показателей были взяты за основу при классификации разработанных материалов.

ПРОЧНОСТЬ ПРИ ОДНООСНОМ СЖАТИИ

Анализ результатов испытаний прочности образцов (табл. 5) из легкого суглинки, укрепленного шламом боксита и шлаком КМК, активированным добавкой 4–8% ОПИ, показывает почти постоянный рост прочности всех составов до 180-суточного возраста образцов. Величина их прочности находится в прямой зависимости от содержания каждого из компонентов, что особенно хорошо видно при сопоставлении изменения величин прочности составов 10 и 13. Прочность почти всех составов заметно снижается при 60 сутках гидратации с последующим восстановлением прочности к 90 суткам со значительным ростом прочности к 180 суткам. Исключение из этого феномена составляют композиции 10 и 13, в которых нет КМК, что наводит на мысль о решающей роли КМК в явлении временно-

го спада прочности образцов. Замена 30% КШ на 30% шлака КМК (составы 10 и 11) вызывает почти двойное увеличение прочности у образцов различного возраста, за исключением 60 дней. Исключение из композиций ОПИ (состав 12) приводит к почти самой низкой прочности образцов любого возраста.

К 90-суточному возрасту требованиям СН-25-74 (табл. 4) к прочности первого класса (4–6 МПа) из 9 первых составов с утилизацией трех типов промышленных отходов отвечают все составы, кроме 1 и 2 с минимальными количествами шлака КМК (25%), КШ (20%) и ОПИ (4 и 6% соответственно) при максимальном содержании грунта (51 и 49% соответственно).

Наибольшей прочностью при одноосном сжатии (8,53 и 11,24 МПа при 90 и 180 сутках соответственно) обладает состав 9 с максимальным содержанием шлака КМК (35%), высоко щелочного шлама КШ (40%), вяжущего ОПИ (8%) и при минимальном количестве (17%) укрепляемого суглинки ПС.

ТАБЛИЦА 4.

Основные свойства грунтов, укрепленных шлаковыми вяжущими

Наименование показателей	Класс прочности		
	I	II	III
Предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов (90-суточного твердения), МПа	6–4	4–2	2–1
Коэффициент морозостойкости, не менее	0,75	0,70	0,65

ВОДО- И МОРОЗОСТОЙКОСТЬ МАТЕРИАЛОВ

Требованиям СН-25-74 к водо- и морозостойкости (табл. 4) образцов второго и третьего классов отвечают образцы всех составов (табл. 6), кроме состава 10 (без шлака), 12 (без ОПИ) и 13 (без шлака и шлама); все остальные 10 композиций – морозостойкости после 25 циклов замораживания-оттаивания при температурах +25 и –25° С отвечают требованиям первого класса прочности (4–6 МПа) водонасыщенных образцов и величины коэффициента морозостойкости (0,75 и выше). Из них самыми высокими показателями по водостойкости (10,9 МПа) и по морозостойкости ($K_M=1,15$) обладает состав 9.

ТАБЛИЦА 5.

Изменение прочности образцов ПС, укрепленных шламом боксита, шлаком КМК и ОПИ

№	Состав материалов (вес.%)				Прочность (МПа) при одноосном сжатии после гидратации (дни)						
	ПС	КМК	КШ	ОПИ	3	7	14	28	60	90	180
1	51	25	20	4	0,67	0,98	1,93	2,75	2,63	3,20	6,39
2	49			6	1,22	1,57	2,68	3,44	3,05	3,87	7,64
3	47			8	2,05	2,77	3,57	4,87	3,49	5,03	8,35
4	36	30	30	4	1,68	2,33	3,29	4,62	3,24	5,11	8,17
5	34			6	2,11	3,29	4,17	5,29	3,60	5,70	9,43
6	32			8	3,23	3,83	5,38	7,05	3,85	7,39	10,53
7	21	35	40	4	3,00	4,58	5,03	6,73	3,73	6,94	10,51
8	19			6	4,07	5,13	6,39	7,17	4,07	7,35	10,87
9	17			8	4,53	5,88	6,52	7,60	4,22	8,83	11,24
10	62	0	30	8	0,75	1,35	1,94	2,40	2,71	3,50	4,12
11	62	30	0	8	1,94	2,54	3,80	5,18	2,56	5,38	7,38
12	40	30	30	0	0,23	0,58	1,32	1,94	1,56	2,71	3,86
13	92	0	0	8	0	0,19	0,34	1,13	1,52	1,76	2,48

ТАБЛИЦА 6.

Водо- и морозостойкость образцов ПС, укрепленных шламом боксита, шлаком КМК и ОПИ в 90-суточном возрасте

№	Состав материалов (вес.%)				Прочность водонасыщенн. Коэффициент водостойкости			Прочность и коэффициент морозостойкости	
	ПС	КМК	КШ	ОПИ	РС воздуховлажных	R водонасыщ.	KB	RM	KM
1	51	25	20	4	3,20	2,18	0,68	1,53	0,70
2	49			6	3,87	2,75	0,71	2,06	0,75
3	47			8	5,03	4,12	0,82	3,46	0,84
4	36	30	30	4	5,11	4,55	0,89	3,69	0,81
5	34			6	5,70	5,19	0,91	4,36	0,84
6	32			8	7,39	7,17	0,97	6,38	0,89
7	21	35	40	4	6,94	7,43	1,07	7,36	0,99
8	19			6	7,35	8,31	1,13	8,89	1,07
9	17			8	8,83	10,9	1,24	12,54	1,15
10	62	0	30	8	3,50	2,00	0,57	1,26	0,63
11	62	30	0	8	5,38	4,20	0,78	3,57	0,85
12	40	30	30	0	2,71	1,46	0,54	0,50	0,34
13	92	0	0	8	1,76	0,30	0,17	0,42	0,12

Величина линейного расширения почти всех составов равномерно растет до 60 суток, а затем начинает снижаться. Этому правилу не подчиняются только составы 10 и 13 без шлака КМК, расширение которых продолжает монотонно расти до 180 суток включительно. Максимальной величиной линейного расширения (1,82%) в возрасте 60 суток обладают образцы состава 9, которые имеют и максимальную величину прочности при одноосном сжатии (8,53 и 11,24 МПа при 90 и 180 сутках соответственно) и самые высокие показатели по водо- и морозостойкости (табл. 6).

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ**

**ИЗМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА
ПРИ УПРОЧНЕНИИ МАТЕРИАЛОВ**

Для исследования физико-химических процессов, происходящих при формировании структуры материалов, были выбраны образцы состава 9, как имеющие самые высокие значения физических свойств и в которых эти процессы прошли с максимальной интенсивностью и потому более доступны для обнаружения.

При сравнении двух дифрактограмм исходной сухой смеси с той же смесью после 180 суток гидратации (рис. 3А и Б) установлено исчезновение обоих пиков боксита $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, всех пиков каолинита $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ и почти полное исчезновение иллита $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$, который в исходной сухой смеси был основным минералом (рис. 1Г). На рис. 3Б самыми высокими пиками обладает кварц вследствие растворения в щелочной среде его поверхностного разру-

шенного слоя и выхода в отражающее положение ядра монокристаллических структур кварца, дифрагирующего рентгеновское излучение. Очень высоко содержание аморфной фазы, хорошо видной на обеих дифрактограммах (рис. 3).

Высокая исходная щелочность смеси ускоряет процесс щелочного возбуждения остеклованных частиц шлака и растворение в щелочной среде алюмосиликатного иллита, а высокая дисперсность шлама содействует повышению плотности структуры и прочности образцов. Поэтому смеси 7, 8 и 9 имеют максимальную прочность при одноосном сжатии и высокие показатели водо- и морозостойкости (табл. 5 и 6).

Процесс карбонатизации исследуемых составов начинается сразу после начала гидратации смесей. Величина адсорбции CO_2 из атмосферы имеет прямую зависимость от количества вводимого CaO и времени после начала гидратации. Состав 1 с минимальными количествами шлака (25%), высокощелочного шлама (20%) и ОПИ (4%) при максимальном количестве грунта (51%), адсорбирующего ионы Ca и Mg, в течение первых 28 суток поглощает 5,19% CO_2 . Состав 9 с максимальным количеством шлака (35%), шлама (30%) и извести (8%) и с минимальным количеством грунта адсорбирует 7,53%, т.е. только на 1,44% CO_2 больше, чем состав 1. В пересчете на формулу $CaCO_3$ это равно 3,27%.

Таким образом, установлено растворение в щелочной среде кристаллических структур боксита, каолинита, иллита, верхних слоев кварца, предположительно поверхности частиц шлака. На дифрактограмме (рис. 3Б) появились только пики кристаллического

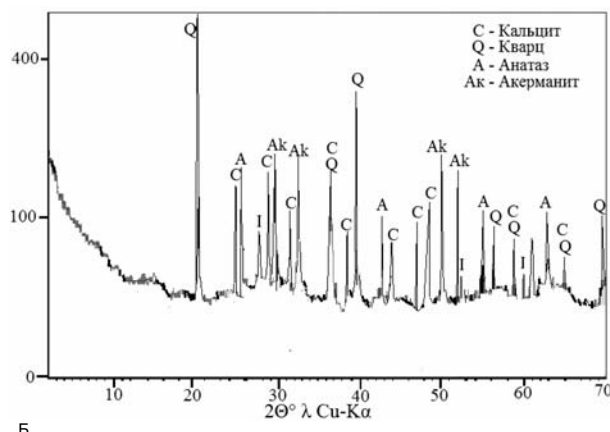
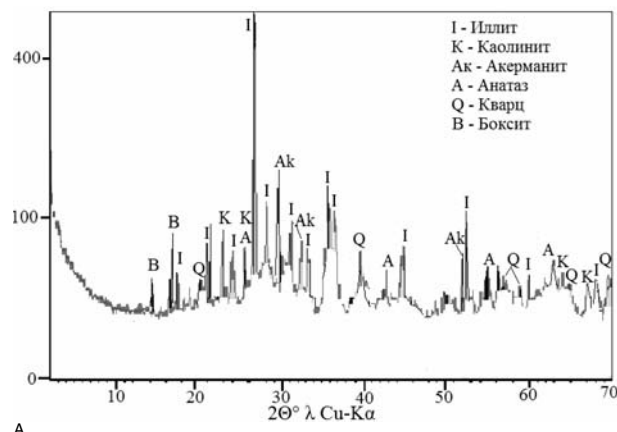


Рис. 3.

Дифрактограммы состава 9: А – исходной сухой смеси, Б – после 180 суток гидратации

кальцита CaCO_3 , в формулу которого не входят химические элементы вышеперечисленных минералов. Упрочнение образцов состава 9 до 11,24 МПа (табл. 5) едва ли можно объяснить только небольшим количеством прироста карбонатов. При отсутствии новых минералов в количестве, превышающем чувствительность метода (около 5 вес.%), можно предположить синтез новых формирований, таких как аморфные соединения группы CSH ($\text{CaO} \times \text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$) переменного химического состава. На дифрактограммах они проявляются только в виде рентгеновского фона, но, уплотняясь в порах, могут значительно повысить прочность образцов [1].

Величина рН почти всех составов растет преимущественно до 14 дней, а затем медленно уменьшается. Это начальное повышение может быть объяснено двумя причинами: (1) замедленной гидратацией ОПИ; (2) выщелачиванием щелочных ионов Са и Mg из молотого шлака в поровое пространство. Последующее снижение рН может означать процесс перехода высоко щелочной извести СаО в нейтральные карбонаты Са, Mg и Fe вследствие усвоения CO_2 из атмосферы и карбонитизации материалов. Например, у состава 9 с максимальным (83%) содержанием щелочных компонентов величина рН=13,6 исходной смеси к 14 суткам гидратации возрастает до 13,9, а к 180 суткам падает до 12,4, т.е. уменьшается на 1,2 по отношению к исходной величине. В то же время состав 1 с минимальным 49% количеством щелочных компонентов имеет исходную рН = 13,0, к 14 суткам она растет до 13,1 и к 180 суткам падает до 11,2, т.е. в целом уменьшается на 1,8. Это сопоставление изменения величин рН свидетельствует о гораздо большем истощении реакционной способности смеси 1, чем у смеси 9, и о существенно большем химическом потенциале состава 9 продолжать увеличивать прочность и другие показатели после 180 суток твердения, чем у состава 1.

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ

Накопление преимущественно аморфных новообразований в поровом пространстве хорошо видно при исследовании образцов четырехкомпонентной системы в сканирующем электронном микроскопе (рис. 4). Отчетливо видно, что все поверхности твердых частиц состава 9 покрыты натечными облакообразными формированиями.

Исследование химического состава этих новообразований показало очень высокий уровень гетерогенности их химических составов как в ближайших точках, так и на значительном удалении друг от друга.

Исследование тех же образцов методом лазерной микро-масс-спектрологии показало, что изотопный состав (рис. 5) даже в ближайших точках очень различен. Подобная гетерогенность отмечалась и у всех исходных компонентов, а после их химического взаимодействия в высокощелочной среде состава 9 эта гетерогенность могла только усиливаться, что и подтверждают результаты этих исследований.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследование химического состава исходных компонентов и 4-компонентных составов методами ЭДС и ЛАММА показывает присутствие заметного количества тяжелых металлов. Хорошо известно, что само их присутствие не представляет угрозы окружающей среде и живым организмам, в частности, людям, но в том случае, если тяжелые металлы находятся в химически связанном состоянии. Предельно допустимая концентрация (ПДК) их подвижных форм регламентируется нормой Казахстана и России СанПиН 2.1.7.1287-03 [19].

Результаты исследования содержания подвижных форм тяжелых металлов (табл. 7) в составе 9 с максимальным содержанием шлака КМК (35%) и шлама боксита (30%) в кислой среде с $pH = 4,5$ показало их полное химическое связывание по сравнению с ПДК СанПиН 2.1.7.1287-03 [19].

ВЫВОДЫ

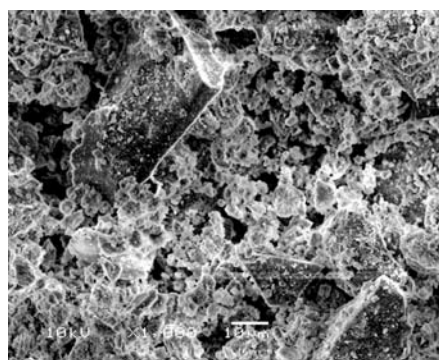
Изучены составы и свойства образцов конвертерного шлака Карагандинского металлургического комбината АО «АрселорМиттал Темиртау», красный

В. А. МЫМРИН,
К. П. АЛЕКСЕЕВ, Е. К. АЙБУЛДИНОВ
УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ
КАЗАХСТАНА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ
ПРОИЗВОДСТВА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

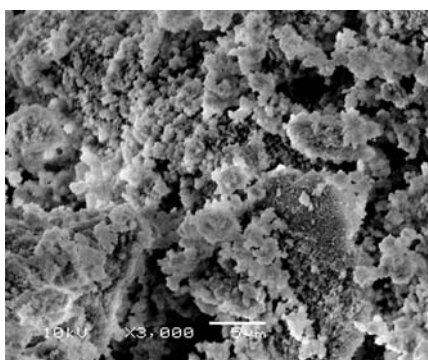
шлам Павлодарского алюминиевого завода, известь казахского производства и суглинок Акмолинской области.

Прочность при одноосном сжатии образцов грунта, укрепленного различными сочетаниями промышленных отходов, на 3 сутки достигала 4,58 МПа, на 28-е – 7,60 МПа и на 180-е – 11,24 МПа, значительно превышая требования казахских и российских технических стандартов. Величина коэффициента водостойкости материалов после 90 суток гидратации достигала 1,24, а коэффициента морозостойкости после 25 циклов замораживания-оттаивания – до 1,15. Коэффициент линейного расширения медленно рос на 0,5–1,3% в течение 60 дней, а затем начал уменьшаться.

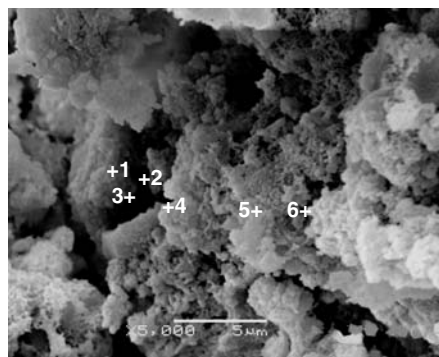
Установлено, что все вышеперечисленные свойства разработанных материалов объясняются растворением в высокощелочной среде исходных смесей твердых частиц боксита $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, каолинита $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ и иллита $KA_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$, шлака и механически разрушенных верхних слоев частиц кварца с формированием преимущественно аморфных структур гидросиликатов кальция типа CSH и карбонатов с синтезом преимущественно аморфных новообразований непостоянного химического состава группы $CaO \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ (CSH) с небольшими включениями кристаллического кальцита



A x 1000 10μm



B x 3000 5μm



C x 5000 5μm

Рис. 4.

Микроструктура образцов состава 9 на 180 день гидратации и точки анализов

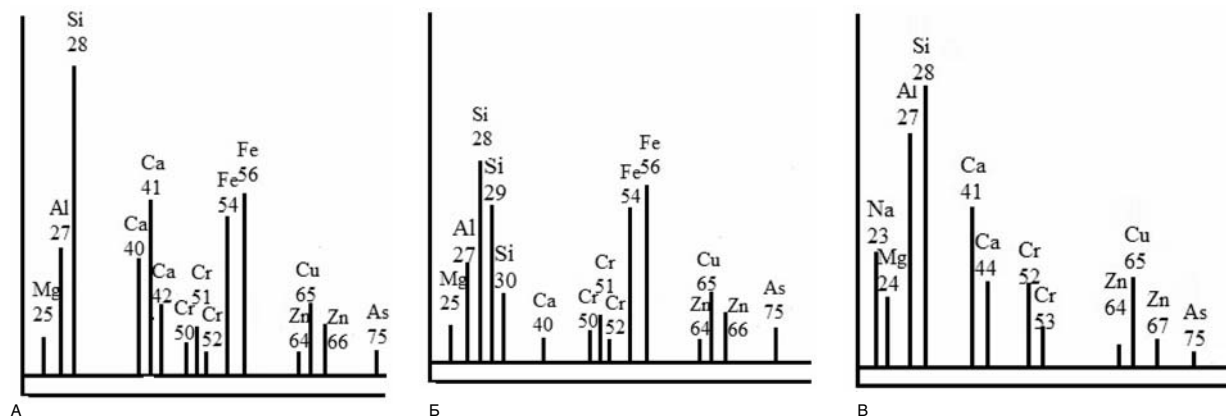


Рис. 5.

Изотопный состав различных точек новообразований образцов состава 9 четырехкомпонентной системы на 180 день гидратации (методом ЛАММА)

ТАБЛИЦА 7.

Количество подвижных форм металлов в составе 9

Металлы	Выщелачивание, мг/л	Растворимость, мг/л	ПДК (мг/кг) СанПиН* *2.1.7.1287-03
As	0,21	< 0,001	2,0
Ba	< 0,1	<0,1	–
Cd	< 0,005	<0,005	–
Pb	< 0,01	<0,01	32,0
Cr	< 0,05	< 0,05	6,0
Hg	< 0,001	< 0,0002	2,0
Al	< 0,10	< 0,10	–
Cu	< 0,05	< 0,05	3,0
Fe	0,07	< 0,05	–
Ni	< 0,05	< 0,05	4,0
Zn	< 0,10	< 0,10	23,0

CaCO₃. Высокая дисперсность шлама боксита содействует также повышению плотности структуры и прочности материалов.

В случае использования результатов этих исследований на индустриальном уровне в Казахстане можно будет в кратчайшие сроки покончить с существованием промышленных отходов, загрязняющих окружающую среду, используя отходы как ценное сырье, заменяющее сравнительно дорогие и все более дефицитные чисто природные материалы.

Расчет экономической эффективности производства разработанных строительных материалов не вошел в цели настоящего исследования вследствие отсутствия конкретной информации о месте и масштабе их использования; без такой информации подобные расчеты не могут быть признаны корректными. Но с точки зрения здравого смысла использование до 85% бесплатных промышленных отходов (или с доплатой со стороны из производителя согласно мировой практике) должно сделать производство этих материалов очень высоко прибыльным.

Авторы выражают свою признательность АО «Научно-технологический центр «Парасат» за финансовую поддержку настоящих исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. МЫМРИН В.А. Теоретические основы упрочнения глинистых грунтов металлургическими шлаками в целях дорожного строительства. Дис. докт. геол.-минерал. наук. М.: Московский ун-т, 1987.
2. Ajka alumina plant accident. http://en.wikipedia.org/wiki/Ajka_alumina_plant_accident.
3. ASTM D 2487-2000. Standard Test Method for Classification of Soils for Engineering Purposes.

4. CORUH S., ERGUN O.N. Use of fly ash, phosphogypsum and red mud as a liner material for the disposal of hazardous zinc leach residue waste // J. Hazard. Mater. 2010. V. 173. P. 468–473.
5. DEVANOR A., NAGAKUMAR M.S. Studies on soil stabilization using blast furnace slag // Intern. J. Advanced Engineering Research and Technology. ICRTIET-2014 Conference Proceeding, 30th – 31st August, 2014. P. 61–65.
6. European Waste Catalogue and Hazardous Waste List. Natural Environmental Council, Mineral UK statistic downloads WMP 2003-2007-E. http://www.biffa.co.uk/assets/files/Content%20PDF/EWC_Paper-v1.09.pdf.
7. LUI X., ZHANG N. Utilization of red mud in cement production: a review // J. Waste Manag. Res. 2011. V. 29, N 10. P. 1053-1063. Doi:10.1177/0734242X11-407653.
8. MYMRIN V., ALEKSEEV K., CATAI R., NAGALLI A., AIBULDINOV Y.K., BEKTURGANOV N.S. Hazardous bauxite processing waste as principle source of environmentally friendly construction materials // J. Environ. Management. 2016 (в редакции).
9. MYMRIN V.A., PONTE H.A., LOPES O.F., VASQUEZ A. Environment friendly method of high alkaline bauxite's red mud and ferrous slag utilization as example of green chemistry // Green Chemistry. 2003. V. 5, N 3. P. 357–360.
10. OORMILA T.R., PREETHI T.V. Effect of stabilization using flyash and GGBS in soil characteristics // Int. J. Eng. Trends and Tech. 2014. V. 11. P. 284.
11. SANTONA L., CASTALDI P., MELIS P. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals // J. Hazard. Mater. 2006. V. 136. P. 324–329.

12. SNARS K., GILKES R.J. Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications // J. Appl. Clay Sci. 2009. V. 46. P. 13–20.
13. TAKHELMAYUM G., SAVITHA A.L., GUDI K. Experimental studies on soil stabilization using fine and coarse GGBS // Int. J. Emerging Technology and Advanced Engineering. 2013. V. 3, N 3. P. 917.
14. TSAKIRIDIS P.E., AGATZINI-LEONARDOU S., OUSTADAKIS P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker // J. Hazard. Mater. B. 2004. V.116. P. 103–110.
15. WANG S., ANG H.M., TADÉ M.O. Novel application of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes // J. Chemosphere. 2008. V. 72. P. 1621–1635.
16. ZHANG N., SUN H., LIU X., ZHANG J. Early-age characteristics of red mud-coal gangue cementitious material // J. Hazard. Mater. 2009. V. 167. P. 927–932.
17. ГОСТ 9179-77. Известь строительная. Технические условия. Lime for building purposes. Specifications.
18. ИСО 14688-2:2004. Геотехнические исследования и испытания. Идентификация и классификация грунтов. Часть 2: Принципы классификации и количественное выражение характеристик. ISO 14688-2:2004 Geotechnical investigation and testing - Identification and classification of soil. Part 2: Classification principles and quantification of descriptive characteristics.
19. СанПиН 2.1.7.1287-03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы. Москва, 2003.
20. СН-25-74. Инструкция по применению грунтов, укрепленных вяжущими материалами, для устройства оснований и покрытий автомобильных дорог и аэродромов.

В. А. МЫМРИН,
К. П. АЛЕКСЕЕВ, Е. К. АЙБУЛЬДИНОВ
 УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ
 КАЗАХСТАНА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ
 ПРОИЗВОДСТВА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ
 СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мымрин Всеволод Анатольевич,
 д.г.-м.н., профессор кафедры гражданского строительства,
 Федеральный технологический университет (UTFPR),

✉ Бразилия, г. Куритиба, e-mail: seva6219@gmail.com

Алексеев Кирилл Павлович,
 аспирант каф. гражданского строительства, Федеральный
 технологический университет (UTFPR),

✉ Бразилия, г. Куритиба, e-mail: ale-kirill@yandex.ru

Айбульдинов Еламан Канатулы,
 АО «Научно-технологический центр «Парасат»,

✉ Казахстан, г. Астана,
 e-mail: elaman@parasat.com.kz