

# Использование минеральных шламов в производстве строительных материалов

*Как известно, огромную экологическую проблему для большинства предприятий химико-фармацевтической, машиностроительной, гидролизной, энергетической и других отраслей промышленности составляет утилизация шламовых отходов, образующихся на станциях нейтрализации и хранящихся в огромных количествах в шламонакопителях или на промышленных свалках.*

Химический состав шламов весьма разнообразен и определяется составом и способами нейтрализации кислых общезаводских стоков, поступающих на станции обезвреживания отходов. Наибольший интерес, с точки зрения использования в производстве строительных материалов, представляют гипсовые, известково-гипсовые, гипсо-карбонатные, известково-гипсо-карбонатные, а также подобные им шламы более сложного состава, содержащие комплекс неорганических солей и органические примеси.

По размеру частиц минеральные шламы представляют собой гетерогенные коллоидные дисперсные системы, в которых твердой фазой являются тонкодисперсный гипс, гидроксид или карбонат кальция, растворимые и малорастворимые соли кальция, натрия, калия, а также гидроксиды металлов.

В процессе обезвреживания на вакуум- или пресс-фильтрах, а также в результате высыхания при открытом хранении, сначала образуется дисперсная система, частицы которой связаны в пространствен-

ный каркас, в дальнейшем происходит медленное отверждение шламов. Формирование коагуляционно-кристаллизационных структур в шламах, содержащих  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и гипс, происходит за счет образования гидроалюминатов и гидроалюмоферритов кальция, а также других гидратных фаз, близких по составу к продуктам гидратации цемента. Такие шламы представляют наибольший интерес как активные наполнители в строительные материалы.

В ходе работы в этом направлении проведены исследования химического состава минерального шлама химико-фармацевтического предприятия «Акрихин», г. Москва (шлам 1) и шлама после нейтрализации полировальной жидкости хрустала г. Никольск, Пензенская обл. (шлам 2). Состав минерального шлама предприятия «Акрихин» представлен двуводным гипсом, гидроксидами кальция, магния и алюминия, растворимыми солями ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и др.), а также незначительным количеством осмоленных продуктов.

В состав шлама Никольского завода входят двуводный гипс, фторид кальция, сульфаты натрия и калия, а также кремнийфторид калия. Анализ химического состава и физических свойств исследуемых шламов позволил сделать предположение о возможности применения их в качестве активаторов твердения и наполнителей цементных композиций. Высокая дисперсность шламов ( $S_{\text{уд}} = 10\text{--}13$  тысяч  $\text{см}^2/\text{г}$ ) и присутствие в них неорганических солей является одной из причин активации процессов гидратации цемента, поскольку частицы шлама выполняют роль не только наполнителя, но и активного компонента системы, оказывающего существенное влияние на формирование активных центров кристаллизации.

Присутствие в шламах растворимых сульфатов и хлоридов позволяет рекомендовать их как комплексные добавки, состо-

ящие из электролитов и готовых центров кристаллизации. Известно, что использование совместно с затравками кристаллизации добавок-электролитов приводит к ускорению выкристаллизовывания гидратов из перенасыщенных растворов.

Анализ технической литературы показал, что техногенные шламы могут быть использованы не только как наполнители цементных систем, но и как активаторы поверхности.

Для повышения растворимости исходных вяжущих при выборе подобных сочетаний добавок целесообразно ориентироваться на электролиты, не содержащие одноименных с вяжущим ионов кальция. Рассматривая влияние гипса на процессы гидратации и твердения силикатных фаз цемента, следует отметить, что сульфат кальция может внедряться в состав продуктов гидратации  $\text{C}_3\text{S}$  с образованием гидратных фаз, в которых  $\text{S}^{6+}$  замещает  $\text{Si}^{4+}$  в геле томерборита. Возможность такого замещения обуславливается как близкими ионными радиусами кремния и серы, так и аналогичным расположением атомов кислорода в тетраэдрических анионах  $\text{SiO}_4^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Положительные результаты получены при использовании шлама Московского ХФК «Акрихин» в качестве добавки в строительные растворы. Установлено, что рациональным количеством шлама является от 3 до 10%. В этом случае достигается оптимальное соотношение между частицами вяжущего и наполнителей, прочность цементных растворов стабильно повышается в среднем на 10–12%, в зависимости от вида используемого цемента.

Следует отметить, что шламы, в состав которых входят растворимые соли кальция, натрия или калия (хлориды, сульфаты, нитриты, нитраты и т.д.), являются наиболее перспективными, поскольку подобные соединения позволяют не только повышать гидратационную активность вяжущего, но и увеличивать поляризацию

молекул воды, которая определяет силу коагуляционно-кристаллизационных контактов. Так, повышение прочности образцов с добавкой шлама Московского ХФК «Акрихин» может быть объяснено активирующим влиянием солей  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на процессы гидратации и твердения цементных систем. При использовании только карбонатных и известково-карбонатных шламов, образующихся на отдельных стадиях фармацевтического производства, эффект повышения прочности цементных композиций, как правило, проявляется в меньшей степени.

Для цементов с повышенным содержанием алюминатных фаз и недостаточным количеством гипса на ранних этапах твердения повышение прочности связано с активацией процессов образования этtringита и моногидросульфалюмината кальция в присутствии гипса, содержащегося в шламе. Положительное влияние в этом случае оказывает известь, присутствующая в шламе ХФК «Акрихин», что является одним из условий стабильного состояния этtringита. При увеличении дозировки добавки шлама более 10% от массы вяжущего (в отдельных случаях более 15%) происходит снижение прочности цементно-песчаных растворов вследствие избыточного количества гипса и отрицательного влияния осмоленных полупродуктов органического происхождения, попадающих в шлам в составе сточных вод.

Характер изменения прочности цементных материалов с различной степенью наполнения тонкодисперсными шламами определяется важной ролью полиструктурности композиций. Влияние полиструктуры на кинетику процесса твердения, особенно на начальном этапе, с количественной оценкой формирования прочности необходимо рассматривать исходя из масштабных уровней частиц компонентов, формирования пористой структуры, кластерообразования, структурной топологии и взаимного расположения частиц.

При рассмотрении механизмов повышения прочности наполненных цементных структур, особенно при использовании тонкодисперсных химически активных наполнителей, особое внимание должно уделяться процессам кристаллообразования, в конечном итоге обеспечивающих прочность твердеющих структур.

Структурная топология цементного композита, однородно смешанного с более высокодисперсным наполнителем, если его дисперсность в 3–4 раза превышает дисперсность вяжущего, обеспечивает повышение прочности контактной зоны.

Большее количество коагуляционных контактов и стесненные условия с равномерным распределением частиц наполнителя и заполнением пустот создают предпосылки для повышения ранней прочности композита. Подобный механизм структурного упрочнения, очевидно, может быть принят для тонкодисперсных наполнителей, химически не активных или слабоактивных по отношению к цементным минералам. Однако при использовании гипсосодержащих шламов, не включая рассмотренного выше механизма упрочнения, его необходимо рассматривать также с учетом возможности химического взаимодействия тонкодисперсного наполнителя с цементом.

Можно предположить, что при повышенных дозировках добавок шлама частицы цемента при гидратации будут в значительной степени экранированными термодинамически наиболее устойчивыми гидросульфалюминатами кальция, образование которых следует ожидать при избытке гипса в системе. Кроме того, известно, что повышенное количество двухводного гипса также может негативно отразиться на кинетике твердения и прочности композита.

При увеличении количества песка в системе наиболее активные участки поверхности кварца могут являться центрами кристаллизации этtringита и ГСАК-1, снижая

при этом их экранирующее действие на зерна вяжущего. В цементных системах, наполненных тонкодисперсными шламами, наиболее вероятным механизмом формирования прочности во времени, очевидно, является диффузионный перенос ионов вяжущего за счет осмоса и последующая реакция образования новой фазы на поверхности частиц наполнителя.

Электронно-микроскопические исследования, выполненные в ходе работ, показали, что в подтверждение сквозьрастворного механизма гидратации цемента, кристаллы этtringита обнаружены не только в общей массе гидратов, но и в пустотах и неплотностях структуры. Реальная топология частиц значительно отличается от идеализированной, поскольку в системе присутствуют частицы различного дисперсионного состава, формы и зарядового состояния поверхности, определяющие не только их геометрическое расположение, но и характер влияния на структуру жидкой фазы в адсорбционных пленках.

Цементные системы с низким значением Ц/П отношения характеризуются большей пористостью, поэтому возможными механизмами повышения прочности «тощих» растворов с повышенным количеством шлама являются формирование более плотной структуры композита, вследствие заполнения макропор тонкодисперсными частицами шлама, а также интенсивная кристаллизация этtringита, ГСАК-1 и их железосодержащих аналогов из пересыщенных растворов в присутствии повышенного количества гипса. Гидросульфоалюминаты кальция, кристаллизуясь на активных центрах поверхности наполнителя, в микропустотах и разуплотнениях структуры, выполняют армирующую функцию и способствуют повышению прочности композита.

Высказанные теоретические предположения, касающиеся большей эффективности повышенных дозировок добавок шлама в цементных композициях с низким

Ц/П отношением, были подтверждены экспериментально.

Оценка влияния нейтрализованного шлама Никольского предприятия «Красный гигант» проводилась на составах цементно-песчаных растворов 1:3–1:5 и мелкозернистого бетона. Анализ результатов исследований показал, что для растворов с Ц/П отношением 1:3 оптимальным количеством добавки шлама является 5–10% от массы вяжущего, повышение прочности в этом случае составляет в среднем 7–10%. Для «тощих» составов эффективность шлама значительно выше. Лишь для некоторых видов цементов при увеличении количества шлама более 30% отмечается снижение прочности. В большинстве случаев при дозировках до 30% характерно стабильное ее повышение.

Анализ характера изменения прочности цементно-песчаных растворов с добавкой шлама показал, что для составов с меньшим содержанием цемента не наблюдается резких спадов прочности при увеличении дозировки добавки, как это характерно для образцов с Ц/П=1:3. Из этого следует, что в случае применения повышенных дозировок шлама для улучшения пластичности растворов смесей, негативное влияние избыточного количества шлама в смеси в меньшей степени будет проявляться в составах с пониженным содержанием цемента.

В бетонах, подвергаемых тепловой обработке, оптимальным количеством шлама является 5–10% от массы цемента. Однако в большей степени прочность повышается только через 28 суток после пропаривания.

При использовании шлама в качестве активатора твердения цементных композиций, приготовленных на шлакопортландцементе, эффективность добавки значительно ниже, чем на портландцементе, и увеличение дозировок более 10–15% в большинстве случаев нецелесообразно.

Полученные результаты, а также производственные испытания и промыш-

ленное использование добавки шлама на предприятиях ОАО «Пензенское Управление строительства», ОАО «Трест Жилстрой», ОАО «Пензастрой» и ОАО «Инжстройсервис» в период с 1996 года по 2005 показали высокую ее эффективность как активатора твердения и добавки, повышающей пластичность и улучшающей технологические свойства штукатурных и кладочных растворов. Строительные растворы и бетоны, приготовленные с добавками шламов, обладают лучшими технологическими свойствами, легко перекачиваются и имеют хорошую удобоукладываемость. Штукатурные растворы с добавками шламов, особенно с повышенным содержанием (более 15%), хорошо наносятся на поверхность и легко затираются. Это объясняется тем, что адсорбционная вода, удерживаемая на поверхности дисперсных частиц шлама, предотвращает агрегатирование и обеспечивает скольжение частиц относительно друг друга.

Улучшение реологических характеристик цементно-песчаных растворов в большей степени проявляется при использовании шламов с повышенным содержанием гипса, поскольку поверхность гипсовых материалов, также как и поверхность кварцевого песка, заряжена отрицательно вследствие наличия структурных дефектов  $SO_4^-$ ,  $SO_3^-$ ,  $SO_3^3$ ,  $SO_2^2$ .

Для установления механизма влияния нейтрализованных шламов на формирование структуры и прочности цементных композиций исследовали фазовый состав нейтрализованного шлама Никольского завода, а также образцов цементного камня без добавки и с добавками шлама в количестве 10 и 20% от массы вяжущего. Образцы готовились с использованием Ульяновского ПЦ400 Д20 и после изготовления хранились в течение 28 суток в нормальных условиях. Исследования выполнялись на дифрактометре Дрон-3М в интервале брэгговских углов  $\Theta=5-35^\circ$ , при

скорости вращения счетчика 1 град/мин. Идентификация фаз проводилась по наиболее интенсивным линиям.

На рентгенограммах чистого шлама в области средних и дальних углов в основном присутствуют линии двухводного гипса. В области средних и малых углов наблюдаются линии слабой интенсивности, относящиеся к гидраргиллиту, диаспору, бемиту и фтористому кальцию.

Можно предположить, что самоотверждение шлама, отмеченное в наших исследованиях, связано с тем, что в присутствии  $H_2O$ ,  $OH^-$  и ионов кальция образуется  $Ca(OH)_2$ , реагирующая с  $Al(OH)_3$  с образованием гидроалюминатов кальция различной основности.

В присутствии малого количества добавки шлама (до 10%) происходит связывание гипса в гидросульфалюминаты и гидросульфалоомоферриты кальция, повышающие прочность цементного камня на раннем этапе твердения. Вместе с тем, часть гипса остается в несвязанном состоянии, о чем свидетельствуют характерные для него отражения.

Присутствие в составе шлама сульфата натрия и калия приводит к повышению степени гидратации силикатных фаз цемента. Рентгенофазовые исследования  $C_3S$ , гидратированного с добавками сульфатов калия и натрия, а также анализ кинетики выделения гидролизной извести показали, что сульфаты (особенно  $Na_2SO_4$ ) резко повышают количество гидролизной и кристаллической извести в системе, что способствует стабилизации этtringита.

В большинстве случаев этtringит играет положительную роль в твердеющей структуре, поскольку гидросиликатный гель и другие аморфные фазы упрочняются, если в массе содержатся волокнистые и игольчатые кристаллы этtringита.

Экспериментально установлено, что в образцах цементного камня с добавками нейтрализованных гипсосодержащих шламов, как в раннем возрасте, так и в пе-

риод до 3 месяцев, стабильно присутствуют высоко- и моносulfатные формы гидросulfоалюминатов и гидросulfоалюмоферритов кальция.

Анализ рентгенофазовых исследований цементного камня с повышенным содержанием нейтрализованного шлама (20%) показал, что в системе возрастает количество этtringита и моносulfоалюмината кальция и их железосодержащих аналогов.

Выполненные рентгенофазовые исследования и анализ структурной топологии показали, что возможным механизмом замедляющего действия повышенных дозировок гипсосодержащего шлама может являться интенсивное образование гидросulfоалюминатов и гидросulfоалюмоферритов кальция, экранирующих зерна вяжущего на ранних стадиях твердения. Снижение количества гидролизной извести в цементной системе при избытке шлама и слабая степень ее закристаллизованности свидетельствуют об уменьшении степени гидратации силикатных фаз цемента, что приводит к снижению прочности цементных материалов.

Нейтрализованные гипсосодержащие шламы могут быть использованы в целях регулирования скорости схватывания и твердения растворов и бетонов. Для повышения прочности в ранние сроки, когда необходимо обеспечить образование большого количества кристаллической гидратной фазы, целесообразно использовать цементы с повышенным содержанием алюминатов. Количество добавки шлама в этом случае может составлять до 15–20% от массы вяжущего, а образующиеся гидроалюминаты, гидросulfоалюминаты, гидросulfоалюмоферриты кальция будут способствовать образованию первичного алюминатного каркаса твердеющей системы. Однако при повышенных дозировках шлама (более 20%) возможно снижение прочности в более поздние сроки твердения.

Добавки нейтрализованных шламов прошли лабораторно-производственные испытания в центральной строительной лаборатории ОАО Пензенского управления строительства и получили широкое внедрение на строительных предприятиях г. Пензы.

В течение последних 5 лет добавка нейтрализованного шлама Никольского завода «Красный гигант» успешно используется на предприятиях ЖБИ ОАО «Пензенского управления строительства», ОАО «Пензастрой», ОАО «Инжстройсервис», а также в некоторых частных строительных фирмах в качестве пластификатора и наполнителя цементно-песчаных растворов. Добавка позволяет уменьшать расход цемента в среднем на 5–7% и снижать себестоимость растворов вследствие замены шламом известковых компонентов. Низкая стоимость добавки, высокая эффективность и экологическая безопасность способствуют постоянному увеличению объемов промышленного применения нейтрализованных шламов. Только за последние 5 лет на предприятиях г. Пензы и области в производстве строительных и штукатурных растворов было использовано более 5 тысяч тонн нейтрализованного шлама.

Проведенные исследования и опыт промышленного использования нейтрализованных шламов показали высокую их эффективность в качестве активаторов твердения и наполнителей цементно-песчаных растворов. Применение шламов в строительном производстве позволяет не только получать высокоэффективные добавки, но и значительно снижать экологический ущерб окружающей среде.

**Олег Вячеславович Тараканов,**  
*Пензенский государственный университет  
архитектуры и строительства*