

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

На правах рукописи

Баринкова Анастасия Александровна



РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Пиирайнен В.Ю.

Санкт-Петербург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 КРАСНЫЙ ШЛАМ, КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА.....	11
1.1 Физико-химические характеристики красного шлама	13
1.2 Разновидности красного шлама.....	19
1.3 Образование красного шлама в процессе получения глинозема щелочным способом	20
1.4 Методы переработки и утилизации красных шламов	24
1.4.1 Складирование, как способ утилизации отхода.....	24
1.4.1.1 Складирование красного шлама путем сброса в мировой океан	25
1.4.1.2 Отстаивание в наземных хвостохранилищах	26
1.4.1.3 «Сухое» складирование	27
1.4.2 Красный шлам, как сырье для извлечения полезных компонентов.....	29
1.4.2.1 Извлечение железа	31
1.4.2.2 Извлечение алюминия	33
1.4.2.3 Извлечение титана.....	35
1.4.2.4 Извлечение редкоземельных элементов (РЗЭ).....	36
1.4.2.5 Регенерация щелочи.....	38
1.4.3 Красный шлам, как сырье для производства товарной продукции	39
1.4.3.1 Катализаторы и адсорбенты-коагулянты.....	39
1.4.3.2 Пигменты и краски.....	42
1.4.3.3 Удобрения и структураторы почв	43
1.4.3.4 Строительные материалы	45
1.4.4 Методы нейтрализации красного шлама	51
1.4.4.1 Нейтрализация морской водой	52
1.4.4.2 Нейтрализация углекислым газом.....	53
1.4.4.3 Нейтрализация кислотой или компонентом с $pH < 7$	55

1.5 Выводы по главе 1	56
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	59
2.1 Общие сведения и характеристики основных материалов, применяемых для получения композитов.....	60
2.2 Методы аналитического исследования исходных компонентов и полученных материалов .	63
2.3 Экспериментальные методы исследований и основное оборудование	64
2.3.1 Подготовка исходных компонентов.....	64
2.3.2 Нейтрализация щелочности красного шлама.....	66
2.3.3 Методика получения композиционных материалов для строительства	68
2.3.4 Методика получения шламово-торфяной смеси в качестве почвоулучшителя.....	69
2.4 Методики определения физико-механических и агротехнических свойств.....	70
2.5 Выводы по главе 2.....	74
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРАСНОГО ШЛАМА.....	75
3.1 Нейтрализация красного шлама	75
3.1.1 Влияние углекислого газа на изменение рН красного шлама	76
3.1.2 Влияние серной кислоты на изменение рН красного шлама.....	78
3.2 Проведение полного факторного эксперимента на установление влияния сырьевых компонентов на прочность бетона при проведении испытаний на сжатие.....	80
3.2.1 Выбор исходных сырьевых компонентов.....	80
3.2.2 Установление влияния входных факторов. Планирование эксперимента первого порядка	83
3.2.3 Установление влияния входных факторов. Вычисление коэффициентов регрессии и дисперсий и выведение уравнения регрессии	86
3.3 Зависимость физико-механических характеристик бетона от количества содержания красного шлама в цементной смеси	92
3.4 Выводы по главе 3.....	99
ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ШЛАМОВО-ТОРФЯНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В КАЧЕСТВЕ ПОЧВОУЛУЧШИТЕЛЕЙ.....	101
4.1 Взаимная нейтрализация компонентов шламово-торфяной композиции	102

4.2 Проведение полного факторного эксперимента на установление влияния сырьевых компонентов на прочность гранул при проведении испытаний на сжатие и крошимость	103
4.2.1 Выбор исходных сырьевых компонентов.....	103
4.2.2 Установление влияния входных факторов. Планирование эксперимента первого порядка	104
4.2.3 Установление влияния входных факторов. Вычисление коэффициентов регрессии и дисперсий и выведение уравнения регрессии	106
4.3 Зависимость механических характеристик готовых изделий от количества содержания красного шлама в шламово-торфяной смеси	111
4.4 Агротехнические характеристики шламово-торфяной смеси	115
4.6 Выводы по главе 4.....	118
ГЛАВА 5 АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОНЦЕПЦИИ ПОЛНОМАСШТАБНОЙ УТИЛИЗАЦИИ КРАСНОГО ШЛАМА ПУТЕМ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА.....	120
5.1 Практическая значимость использования технологии получения композиционных материалов на основе красного шлама для строительства	120
5.2 Практическая значимость использования технологии получения шламово-торфяных композиций в качестве почвоулучшителей.....	124
5.3 Выводы по главе 5.....	126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	130
ПРИЛОЖЕНИЕ А Патент на изобретение	150
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт внедрения результатов диссертационной работы.....	151

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Получение алюминия из бокситовой руды является сложным технологическим процессом, в ходе которого образуется огромное количество отходов в виде красного шлама (КШ). На настоящее время мировые накопления шлама составляют более 4 млрд т с минимальным ежегодным приростом в 140 млн т. До сих пор основным методом утилизации бокситового отхода является складирование в наземных шламохранилищах, реже - сброс в мировой океан. Очевидно, что такой вид обращения с красным шламом является временным решением, поскольку не гарантирует исключения проблем экологического характера, свидетельством чему являются техногенные катастрофы, возникающие время от времени на объектах хранения. Кроме того, для строительства защитных дамб на шламохранилищах и их эксплуатации требуются значительные площади и средства для поддержания в безопасном состоянии. Наряду со складированием красного шлама применяются различные способы его переработки, целью которых является извлечение полезных компонентов из отхода и его использование в качестве сырья для производства различной продукции. Основными причинами, препятствующими крупномасштабному использованию красного шлама, являются его высокая щелочность и мелкая дисперсность частиц, а также разнообразие химического состава, который зависит от типа используемого боксита. Проблема высокой щелочности бокситового остатка решается путем его нейтрализации. Мелкая же дисперсность частиц, может являться как отрицательным фактором - при извлечении полезных компонентов, так и положительным - при использовании красного шлама в качестве сырья для производства продукции. Различный химический состав красных шламов является препятствием для использования универсальной методики извлечения ценных компонентов из него.

Одним из наиболее логичных и целесообразных путей решения проблемы вынужденного накопления и хранения красного шлама в хвостохранилищах является его использование в качестве сырья для производства композиционных материалов различного назначения. Перспективность такого подхода заключается в возможности безотходно утилизировать, как накопленный, так и вновь поступающий красный шлам, с получением дополнительной товарной продукции, в том числе с уникальными физико-механическими свойствами. Таким образом, разработка композиционных материалов на основе красного шлама и получение из них продукции различного назначения является задачей *актуальной* и своевременной, позволяющей решить проблему вынужденного накопления и хранения отхода глиноземного производства в больших объемах.

Степень разработанности темы исследования

Исследования в области переработки и утилизации красных шламов проведены многими научными и промышленными организациями, такими как: АО РУСАЛ ВАМИ, Санкт-Петербургский Горный университет, «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», УРО РАН «Институт твердого тела», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Мичиганский технологический университет, Северо-восточный китайский государственный университет, Австралийский национальный исследовательский центр легких металлов и многие другие. Известны работы российских ученых, таких как, В.И. Корнеев, А.Г. Сусс, А.И. Цеховой, В.А. Утков, В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин, В.Ю. Бажин, И.Н. Пягай, В.Л. Трушко, И.В. Логинова, Д.А. Рогожников, С.П. Яценко, Ю.А. Щепочкина, А.А. Беседин и исследования зарубежных ученых, таких как, S. K.Kawatra, M. S. Archambo, G. Power; M. Gräfe; C. Klauber, R. K. Paramguru, É. Ujaczki, A. Kumar, V. Feigl, M. S. S. Lima, которые внесли большой научный вклад в разработку теории и практических способов переработки и утилизации красных шламов.

Большинство работ, посвященных использованию красного шлама в качестве сырья для получения товарной продукции, направлены на изготовление строительных изделий и адсорбентов. Малая дисперсность и химический состав отхода оказывают положительное влияние на прочностные характеристики строительного материала, а его высокая щелочность благоприятно сказывается на адсорбирующих свойствах композитов. Также известны работы по использованию красного шлама в качестве структуратора и улучшителя почв, коагулянта и пигмента для получения красок. Способы переработки отхода для использования в указанных областях являются безотходными и дают основание положительно оценивать возможность существенного включения отхода в состав композиций.

Таким образом, проблема вынужденного накопления и длительного хранения красного шлама может быть успешно решена путём его использования в составе композиционных материалов широкого назначения, включая производство строительных материалов и специальных смесей, для рекультивации нарушенных земель.

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 2.6.17. Материаловедение по п. 4. «Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, биомедицинскими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой» и п. 5. «Установление закономерностей и критериев оценки разрушения металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий от действия механических нагрузок и внешней среды».

Объект исследования. Процесс формирования композиционных материалов на основе техногенных отходов.

Предмет исследования. Нейтрализация щелочности красного шлама для формирования композиционных материалов с заданными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

Цель работы. Разработка процессов формирования композиционных материалов на основе техногенного отхода, красного шлама, с нейтральным показателем pH, для производства продукции различного назначения, как путь решения проблемы крупномасштабной утилизации отхода.

Идея работы заключается в получении композиционных материалов, содержащих деактивированный красный шлам, с максимально возможным включением в них отхода.

Для решения поставленной цели при выполнении диссертационной работы были решены следующие **задачи**:

1. Провести анализ известных способов утилизации и переработки красного шлама и снижения его щелочности;
2. Экспериментально определить эффективных реагентов для нейтрализации красных шламов;
3. Провести аналитические и экспериментальные исследования физико-механических и эксплуатационных характеристик композиционных материалов на основе красного шлама;
4. Провести полный факторный эксперимент на установление влияния исходных компонентов, входящих в состав композитов, на прочностные характеристики бетонов и шламово-торфяных смесей;
5. Научно обосновать выбор технологических параметров технологического процесса получения бетонов и шламово-торфяных смесей;
6. Провести анализ практической значимости и конкурентоспособности разработанного процесса формирования композиционных материалов.

Научная новизна работы:

1. Теоретически обоснованы и экспериментально доказаны новые подходы формирования композиционных материалов на основе отходов глиноземного производства;
2. Установлены взаимосвязи между компонентным составом и физико-механическими и эксплуатационными характеристиками разработанных композиционных материалов;
3. Получены составы новых композиционных материалов на основе отходов глиноземного производства для их широкого использования в строительстве и сфере рекультивации нарушенных земель;

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Теоретически обоснована и предложена концепция полномасштабной утилизации красного шлама путем его использования в качестве компонента композиционного материала;
2. Разработан методологический подход к формированию композитных материалов на основе отходов глиноземного производства (красного шлама);
3. Предложены технологические решения по включению красного шлама в состав композиционных материалов;
4. Разработаны составы композиционных строительных материалов с прочностными характеристиками, соответствующими маркам бетонов М250, М300 (ГОСТ 26633- 2015);
5. Разработана группа новых композиционных материалов на основе красного шлама и торфа, обладающих высокой гидрофильностью и достаточной прочностью для их транспортировки и хранения согласно ГОСТ 51520-99 (Патент РФ № 2 788 695 (Приложение А));
6. Материалы диссертационного исследования приняты к внедрению в ООО НПКФ «Эпицентр» от 03.05.24 (г. Санкт-Петербург) при разработке проектов организации производства композиционных материалов природоохранного направления и методов утилизации промышленных отходов с целью минимизации природоохранных рисков, а также для использования в расчетах материального баланса исходных компонентов композиции (Приложение Б).

Методология и методы исследования

В работе использовались экспериментальные и теоретические методы исследований, включая аналитическое исследование известных методов и технологий утилизации красного шлама на основании отечественных и зарубежных источников, проведение полного факторного эксперимента на установление влияния исходных компонентов, входящих в состав композитов, на прочностные характеристики бетонов и шламово-торфяных смесей.

Исследование исходных материалов - компонентов разрабатываемых композитов, проводилось с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра XRD-7000, цифрового встряхивателя LMSM-300/450 с микроситами для проведения гранулометрического анализа. Подготовка исходных компонентов выполнялась: с помощью сушильной печи - для снижения влажности материалов; дисковой кольцевой вибромельницы Herzog HSM-100 - для механического измельчения торфа; ступки с пестиком - для ручного измельчения красного шлама. Отработаны способы получения композитных смесей и проведены прочностные испытания материалов на испытательном прессе Controls 65-L1132 и измерителе прочности гранул ИПГ-1М. Качество гранул оценивалось при определении степени крошимости по методике, описанной в ГОСТ 54248-2010. Полный факторный эксперимент был выполнен на

основании теоретических расчетов, а обработка результатов с помощью компьютерных программ: Design-Expert 13 и MathCAD. Конкуренентоспособность разработанного процесса формирования композиционных материалов была выполнена на основе метода сравнительного анализа сырьевых затрат на изготовление 1 тонны продукции.

Основные защищаемые положения:

1. Предварительная нейтрализация красного шлама серной кислотой при соотношении $H_2SO_4/KШ$ как 1:4 в пересчете на вес.% и введение пластификатора (на основе полиметиленафталинсульфоната натрия модифицированного) в композиционную смесь не менее 0,001% от общей массы, позволяет уменьшить ее водопоглощение на 15 % и, как следствие, повысить плотность и увеличить прочность бетона в 2 раза.

2. Соотношение компонентов шламово-торфяной композиции КШ/торф как 0,88-1,16:1,0 в гранулированном виде обеспечивает статическую прочность не менее 1,2 МПа и степень крошимости не более 15%, достаточную и необходимую для транспортировки, хранения и использования материала.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена выполнением экспериментальных исследований на сертифицированном оборудовании Санкт-Петербургского Горного университета и исполнение методик согласно предписаниям о правилах проведения испытаний, которые отражены в российских и международных стандартах.

Апробация результатов исследования

Основные результаты теоретических и экспериментальных исследований были представлены к обсуждению на следующих конкурсах, конференциях и семинарах: Международный семинар «Нанозифика и наноматериалы» (г. СПб, 2020); XVII Международный форум -конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (г. СПб, 2021); Международный семинар «Нанозифика и наноматериалы» (г. СПб, 2021); XII Международная научно-техническая конференция «Инновационные геотехнологии при разработке рудных и нерудных месторождений» (г. Екатеринбург, 2023); Научная конференция студентов и молодых ученых «Полезные ископаемые России и их освоение» (г. СПб, 2023); XIX Международный форум-конкурс студентов и Молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» г. СПб, 2023); 16 международная научная школа молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (г. Москва, 2023).

Личный вклад автора заключается в определении цели исследования и постановки задач по ее реализации; анализе существующих методов и методик переработки и утилизации красного шлама в отечественных и зарубежных источниках; выполнении лабораторных исследований и испытаний; научном обобщении результатов, их публикации и апробации в

высоко рейтинговых изданиях. Автором проведен полный факторный эксперимент по определению влияния исходных компонентов на прочность композиционных материалов; проведены экспериментальные исследования по определению соотношений компонентов композиционных материалов и установлению их физико-механических характеристик; выполнен расчет сырьевых затрат на изготовление 1 тонны продукции, проведен сравнительный анализ и анализ практической значимости предлагаемых композиционных материалов.

Публикации по проведенному исследованию

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 9 печатных работах (пункты списка литературы № 8-11, 13, 56, 57, 85, 171), в том числе в 2 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 3 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus). Получен 1 патент (Приложение А).

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из оглавления, введения, пяти глав с выводами по каждой их них, заключения и библиографического списка, включающего в себя 220 источников. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста и содержит 35 рисунков, 47 таблиц, 45 формул и 2 приложения на 3 страницах.

ГЛАВА 1 КРАСНЫЙ ШЛАМ, КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Алюминий и его сплавы являются самой востребованной продукцией цветной металлургии [64]. Согласно данным отчета Национального минерально-сырьевого центра геологической службы США за 2013–2022 гг., ежегодно наблюдается устойчивое повышение спроса на алюминий и изделия из него. Такая тенденция ведет к постоянному наращиванию объемов производства самого металла и глинозема, как исходного сырья для него (рисунок 1.1) [80].

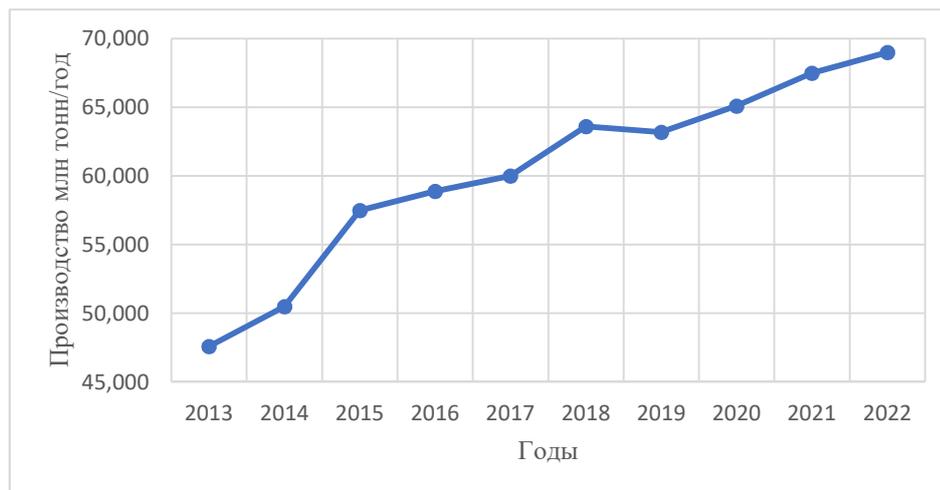


Рисунок 1.1 - Мировое производство алюминия 2013-2022

Сырьевой базой для получения металла является алюминиевая руда, представленная в виде бокситовых, нефелиновых или алунитовых руд [74]. Среди перечисленных пород, основным сырьем для производства Al являются бокситовые руды из-за высокого содержания в них оксидов и гидроксидов алюминия (от 30 до 80%), железа (до 50%), кремния (до 20%) и титана (до 10%) [34].

Производство алюминия является сложным многоэтапным технологическим процессом, включающим в себя: добычу руды и ее переработку в глинозем, извлечение металла из глинозема путем электролиза, плавление металла и его литье в специальные формы [61]. На всех этапах производства образуется огромное количество отходов, большая часть которых в процессе обогащения боксита [122].

Самым распространенным и экономически эффективным способом получения сырья для производства алюминия считается метод Байера. Данный способ извлечения является трудо- и энергоемким процессом. В его технологической цепочке, помимо получения алюминатного раствора, образуется осадок во взвешенном состоянии — красный шлам, который после промывки, фильтрации и сгущения складывается в специальных открытых шламохранилищах [82]. Поскольку дальнейшее использование красного шлама крайне невелико, то это привело к тому, что за многие годы его накопления в мире составили свыше 4

млрд т [82] с ежегодным приростом (по данным 2022 г.) в 140 млн т (рисунок 1.3) [56, 173]. Захоронение десятилетиями считалось основным методом обращения с отходом до возникновения ряда экологических катастроф, связанных с разрушением сооружений, в которые происходила отгрузка красного шлама после его выхода из глиноземного цеха (рис. 1.2) [171, 179].



Рисунок 1.2 - Прорыв дамбы в Венгрии [11]

Безопасное хранение и поиск путей крупномасштабной переработки и использования красного шлама (КШ), несмотря на многочисленные исследования и разработки в этой сфере, сохраняют свою актуальность и повышенную значимость в настоящее время [122]. Подтверждением тому являются данные из отчета Национального минерально-сырьевого центра геологической службы США за 2013-2022 гг [86]. Согласно этим данным, наблюдается устойчивое увеличение образования бокситового остатка, почти в 1,4 раза по сравнению с 2013 годом (рисунок 1.3), что делает поиск решения по массовой утилизации отхода актуальным.



Рисунок 1.3 - Мировое образование красного шлама 2013-2022

Ежегодно проблему крупномасштабного накопления красного шлама пытаются решить во многих научно-исследовательских организациях по всему миру, что отражено в опубликованных трудах [24, 27, 29, 69, 70, 85, 167, 196]. Однако, разработанные технологии при внедрении в действующие производства не дали ожидаемого результата в связи с чем так и сохранили статус научных предложений.

В настоящей работе красный шлам рассмотрен как перспективное сырье для получения композиционных материалов. Идея разработки заключена в его непосредственном использовании в составе композитов для получения товарной продукции, организация производства которой позволит решить проблему крупномасштабного накопления отхода.

1.1 Физико-химические характеристики красного шлама

Красный шлам (КШ) - бокситовый остаток, полученный в процессе отделения глинозема от руды на этапе выщелачивания. Характерными особенностями отхода являются его высокая щелочность (10-13 рН) и малая дисперсность частиц (95 - 98% от общего объема имеет размерность менее 20 мкм) [30, 69, 82, 122]. Образование отхода происходит в следствии химической реакции выщелачивающего раствора с компонентами боксита. Полученная пульпа состоит из жидкой части, в виде алюминатного раствора, и твердой, в виде красного шлама, который в результате отделяют с помощью сгустителей-промывателей [82, 99].

Алюминатными растворами называют растворы, в состав которых входит: глинозем, натриевая или калиевая щелочь, примеси кремнезема, серы, хлора, железа, фтора и пр. Главной отличительной чертой этих растворов является самопроизвольное разложение с выпадением в осадок гидроксида алюминия [68]. Повлиять на стабильность раствора можно путем ввода дополнительного количества щелочи, которая увеличивает значение водородного показателя красного шлама.

Химический состав бокситового остатка зависит от содержащихся компонентов в исходной руде и способа ее переработки. Так на Уральском алюминиевом заводе (УАЗ) образование красного шлама происходит при обработке бокситов щелочным способом, а именно методом Байер-спекания. Из-за наличия гидроксидов натрия и калия во взвеси отход имеет высокое значение водородного показателя ($\text{pH} = 10-13$), что усложняет дальнейшую работу с ним [8-10, 56, 128]. В таблице 1.1 представлены усредненные значения составляющих КШ в зависимости от метода извлечения глинозема.

В химическом составе отхода могут присутствовать разные органические соединения в виде углеводов, спиртов, фенолов, гуминовых кислот, уксусных и щавелевых кислот. Также в состав боксита входит малое содержание радиоактивных элементов (^{238}U , ^{214}Bi и ^{212}Bi ,

232Th и 234Th, 210Po), которые при выщелачивании руды выпадают в осадок вместе с красным шламом [109, 112, 151].

Таблица 1.1 - Химический состав красного шлама (УАЗ)

Вид шлама	Содержание основных оксидов							
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Na ₂ O*	п.п.п.	Прочие
Байеровский	40,9 - 44,8	13,4 – 14,2	до 6,6	до 14,8	до 5,4	до 4,5	до 9,8	Остальное
Спекательный	22,6 - 38,8	7,7 – 14,7	11,7 – 21,4	14,2 – 41,4	до 4,5	до 6	до 10	Остальное

* - массовая доля суммы оксидов натрия и калия в пересчете на оксид натрия

Известно, что фазово-минералогический состав красных шламов зависит от типа боксита. Алюминиевые руды по технологическим свойствам и составу разделяют на две большие группы: европейские, к которым относятся российские бокситы, и тропические [30]. Отличительной чертой европейских руд является, как правило, присутствие глинозема в виде бёмита, диаспора, шамозита. В тропических рудах алюмосиликаты зачастую находятся в составе гидрагиллита (реже – бёмита) [30]. Как следствие, при гидрохимической обработке бокситов, часть минералов, содержащихся в исходных рудах, переходит в красный шлам. Ниже приведена таблица преобразования минералов при различных способах извлечения глинозема (таблица 1.2).

Таблица 1.2 - Основные минералы бокситов и их изменение при переработке бокситов на глинозем [30]

Минералы	Структурная формула (идеализированная)	Переход вещества при выщелачивании по методу Байера	Переход вещества при выщелачивании по методу спекания
Гиббсит	Al(OH) ₃	В раствор	В раствор
Бёмит	γ – AlOOH	В раствор	В раствор
Диаспор	α – AlOOH	В раствор	В раствор
Мусковит	K ₂ Al ₄ [Si ₆ Al ₂ O ₂₀](OH, F) ₄	В раствор, ГАСН ¹ , ГГ ²	В C ₂ S ³
Шамозит	Fe ₄ Al ₂ [Si ₂ Al ₂ O ₁₀](OH) ₈	В гематит, ГАСН, ГГ, магнетит	В Fe(OH) ₃ , в раствор и в C ₂ S
Каолинит	Al[Si ₄ O ₁₀](OH) ₈	В раствор и в ГГ	В раствор, C ₂ S
Монтмориллонит	Al ₂ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ · nH ₂ O	В раствор и в ГГ	В раствор, C ₂ S
Кварц	SiO ₂	Развитие псевдоморфозы ГАСН	В C ₂ S
Опал	SiO ₂ · nH ₂ O	В ГАСН	В C ₂ S
Рутил	TiO ₂	В титанистые ГГ и перовскит	В перовскит

¹ ГАСН – гидроалюмосиликат натрия;

² ГГ – гидрогранат;

³ C₂S – двухкальциевый силикат Ca₂[SiO₄].

Продолжение таблицы 1.2

Анализ	TiO_2	В титанистые ГГ и перовскит	В перовскит
Пирит	FeS_2	В магнетит и в раствор	В гидроксид железа и в магнетит
Марказит	FeS_2	В магнетит и в раствор	В гидроксид железа и в магнетит
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	В ГГ, раствор	В C_2S и раствор
Кальцит	$CaCO_3$	В ГГ, раствор	В C_2S
Сидерит	$FeCO_3$	В магнетит, раствор	В магнетит и $Fe(OH)_3$
Родохрозит	$MnCO_3$	В ГГ, раствор	-
Доломит	$CaMg(CO_3)_2$	В ГГ, раствор	В C_2S
Гематит	Fe_2O_3	В гематит	В $Fe(OH)_3$ и в магнетит
Гетит	$FeOOH$	В гематит	В $Fe(OH)_3$ и в магнетит

Согласно данным таблицы можно наблюдать многообразие минералов в составе бокситов и образующихся фаз/минералов после обогащения руды способом Байера или методом спекания. Краткое описание некоторых полученных веществ после извлечения глинозема приведено ниже:

Гематит. Содержание железа в минерале около 70%. В боксите и в шламе может быть представлен в виде хорошо окристаллизованного гематита (частицы до 120 мкм), гидрогематита (до 10 мкм), алюмогематита и гематита (30-40 мкм), псевдоморфозы по пириту (5-15 мкм). Гематит за счет размера частиц и практически нулевого электрокинетического потенциала является центром агрегации, что влияет на скорость осаждения и сгущения шламов в системе промывки, а также на агрегативную устойчивость. Содержание в красном шламе - 20-35% от общего фазово-минералогического состава.

Гетит и алюмогетит. Содержание железа в гетите ($FeO(OH)$) или алюминия в алюмогетите ($AlO(OH)$) до 34%. Переход в шлам гетита и алюмогетита с размерами частиц в диапазоне 2-12 мкм происходит без значительных изменений с образованием гематита или магнетита, в зависимости от способа обработки боксита.

Магнетит. Отличительной чертой минерала является наличие сильных магнитных свойств. В составе бокситов от достаточно часто встречается, но в незначительных концентрациях. Минерал содержит около 30% FeO и 70% Fe_2O_3 с размером частиц порядка нескольких микрометров. Зачастую в состав магнетита входит несколько процентов TiO_2 . Магнетит обладает устойчивостью к процессу выщелачивания в связи с чем переходит в красный шлам.

Шамозит. Минерал относится к группе хлоритов и чаще всего встречается в качестве алюмосиликатов железа и магния. По количеству содержания в бокситах уступает только

гематиту. Чаще всего представлен в виде чешуек размером 30-50 мкм, которые влияют на скорость осаждения после процесса выщелачивания. В процессе Байера полностью разлагается с образованием алюмосиликата натрия и гематита. В красном шламе содержание шамозита находится в диапазоне 25-40% от всего фазово-минералогического состава.

Аморфный гидроксид железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Образуется в процессе выщелачивания водой и щелочным растворами бокситовых спеков. Размер частиц в шламе варьируется в диапазоне 20-30 мкм с общим содержанием 40-50% (по данным УАЗ и Богословского алюминиевого завода (БАЗ)). $\text{Fe}(\text{OH})_3$ представлен в виде не структурированного гидроксида, алюмогетита, гидромагнетита и следов магнетита. В химическом составе содержится 82-88% Fe_2O_3 , 0,7-1,15% Na_2O , 0,03-0,05% FeO и п.п.п. остальное.

Гидроалюмосиликат натрия (ГАСН). Преимущественно образование фазы происходит при выщелачивании глинозема по методу Байера. С ее формированием связано выделение основного количества щелочи в шлам (до 85%). Формы гидроалюмосиликата натрия разделены на 4 основных вида – содалит, нозеан, канкрит, нозеан-канкрит. В российских бокситовых остатках чаще всего встречается сульфатная форма нозеан-канкрита из-за большого количества содержания сульфатов в растворах. Частицы гидроалюмосиликата в шламах имеют размеры до 2-3 мкм, а содержание их в бокситовом остатке в среднем составляет 8 - 20%, что влияет на качество и скорость фильтрации отхода. Химический состав ГАСН изменчив из-за влияния присутствующих примесей, температуры и времени извлечения глинозема и прочих факторов, в связи с чем возможно привести только усредненные данные по количеству составляющих для нозеана - 20-23% Na_2O , 29-30% Al_2O_3 , 28-36% SiO_2 , 10-15% H_2O и для канкрита - 23-24% Na_2O , 30-31% Al_2O_3 , 34-35% SiO_2 , 3-4% CO_2 , 1-5% SO_3 , 6-8% H_2O . Важно отметить, что высокое содержание щелочи в составе ГАСН является основным источником потерь щелочи при извлечении глинозема.

Гидрогранаты (ГГ). Гидрогранатами называют малорастворимые соединения с технологическими вредными примесями: Si, Ti, Cr, Fe и пр., полученные при выщелачивании. В красном шламе содержание ГГ обычно составляет 10-18%, но оно может достигать и 35 % из-за большого количества кальцита в алюминийсодержащей руде. В среднем размер частиц гидрогранатов составляет порядка 3-8 мкм. Возможен переход соединений в гидрокарбонаты при взаимодействии с CO_2 или углекислотой сухого шлама из-за неустойчивости к влиянию внешних факторов.

Двухкальциевый силикат ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ сокр. C_2S). Нерастворимое соединение в виде фазы (белит) образованное из Ca_2SiO_4 в процессе спекания и обладающее гидравлической активностью. В связи с протеканием процесса гидратации при выщелачивании с содо-щелочным раствором полученный двухкальциевый силикат обладает низкими вяжущими

свойствами. Его содержание в красном шламе не значительно [6]. Содержание в бокситовом остатке обычно составляет 8 – 15% от общего состава (по данным о фазово-минералогическом составе УАЗа и БАЗа).

Кварц. Находится в бокситах и шламах в малых объемах (1-2%), в среднем имея размерность зерен до 100 мкм.

Титаносодержащие фазы. Анатаз и рутил являются разновидностями оксида титана, которые встречаются в алюминийсодержащей руде. При получении глинозема спекательным способом титаносодержащие фазы преобразуются в перовскит и выпадают в осадок вместе с красным шламом. Подобное можно наблюдать и при обработке боксита методом Байера. Концентрация анатаза и рутила в бокситах и красном шламе незначительна и находится в диапазоне 2,0 – 5,5% и 3,5 – 5, 5%, соответственно.

Отличительной особенностью гранулометрического состава бокситового остатка является присутствие мелкодисперсных частиц, как правило, в количестве более 60% от общего объема [30, 82]. Крупность частиц красного шлама зависит от степени измельчения руды, химического смешивания частиц боксита в процессе выщелачивания, размера фаз и агрегаций, образующихся в процессе промывки и сгущения. Гранулометрический состав красных шламов на каждом заводе уникален и зависит от способов забора проб и технологии получения отхода. В таблице 1.3 приведены усреднённые значения преобладающих размеров частиц (после разрушения агрегатов, образованных в процессе обработки) и их удельной поверхности по результатам исследований, полученных с российских предприятий по переработке бокситов.

Таблица 1.3 - Гранулометрический состав (дисперсный) и удельная поверхность промышленных шламов [30]

Завод	Вид шлама	Содержание фракций (радиус частиц указан в мм), %							Удельная поверхность, м ² /г
		Гравий		Песок		Пыль (крупная и мелкая)	Пыль иловая	Глина	
		10 <	2-10	1-2	0,05-1,0				
УАЗ	Байеровский	-	-	-	3-5	60-66	9-11	18-22	Не опред.
	Спекательный	-	-	-	5-8	38-43	23-27	22-28	46-140
БАЗ	Байеровский	-	-	-	0,2	27-33	5-8	62-66	Не опред.
	Спекательный	-	-	-	6-8	35-41	19-26	41-49	51-138

Характерными особенностями гранулометрического состава спекательного красного шлама БАЗа являются высокая пористость частиц из-за структуры (каркас двухкальциевого силиката и гидроксида железа с крупными порами), содержание крупных частиц (2-10 мм в диаметре) в количестве 93-97% от общей массы и достаточная прочность (способность выдерживать нагрузки от 4,5 до 12 МПа в высушенном состоянии).

Характерными особенностями гранулометрического состава спекательного красного шлама УАЗа являются мелкодисперсность (крупность частиц в количестве 81-94% от общей массы составляет 0,002-0,05 мм в диаметре из-за образования алюмоферритов натрия) и гидратация тонкодисперсного двухкальциевого силиката.

Для байеровских шламов предприятий УАЗа и БАЗа гранулометрический состав практически идентичен и обычно находится в пылеватом и/или глинистом состоянии. Преимущественно шамозит, гематит и карбонат кальция имеют размер частиц более 10 мкм, когда в свою очередь ГАСН, гетит и рутил менее 10 мкм.

Свойства красного шлама находящегося в шламохранилище способны изменяться со временем из-за внешних условий (колебания температуры, солнечная радиация, наличие кислорода и углекислого газа). Известно, что:

1. В течение 1-3 лет, после поступления бокситового остатка на шламохранилище наблюдается разложение гидрограната (скорость зависит от количества кремнезема в составе) на гидрокарбоалюминат кальция и аморфный кремнезем;

2. После разложения гидрограната под воздействием углекислого газа происходит последующее разложение гидрокарбоалюмината кальция на карбонат кальция и гидраргилит;

3. СаО растворенный в подшламовой воде влияет на низкотемпературную каустификацию ГАСН;

4. При снижении влаги и уменьшения объема отхода в шламохранилище образуется гематит из рентгеноаморфного гидроксида железа;

5. Наблюдается упрочнение шлама за счет гидратации C_2S ;

6. Со временем происходит снижение значение водородного показателя и увеличение содержания CO_2 ;

7. Среднее значение удельного веса шлама находится в диапазоне 3,0-3,6 г/см³ [146];

8. Алюмосиликат натрия и гидрогранат являются положительно влияющими компонентами на водостойкость готовых изделий, в состав которых входит бокситовый остаток, из-за способности к конденсировать дисперсную систему;

9. Прочность шлама увеличивается с уменьшением влажности за счет снижения степени дисперсности частиц;

10. Наблюдается присутствие таких свойств как тиксотропия и пластичность шлама, за счет присутствия тонких прослоек водной среды между частицами;

11. Наибольшая линейная усадка шлама в шламохранилище происходит при снижении влажности отхода до 40-50%;

12. Наблюдается присутствие коагуляционных структур у шламов влажностью 40 - 50%;

13. Зафиксирована пластическая прочность шламов более 20 кПа при влажности менее ~ 35%;

14. Отмечен переход коагуляционных структур к конденсированному состоянию системы, при которой происходит разрушение водных прослоек с увеличением контакта между частицами при влажности 35-40%;

15. Наблюдается наличие у байеровских шламов «сетчатой» структуры с присутствием влаги в физически связанном состоянии, узлами которой являются крупные кристаллы гематита, а «связующими нитями» - гидроалюмосиликаты коллоидного размера;

16. Установлено, что прочность на сжатие красного шлама, как материала, возрастает с уменьшением влажности и составляет 1,42-4,07 МПа при влажности 35-45% при хранении на воздухе;

17. Отмечено, что присутствие в фазово-минералогическом составе гематита влияет на более низкие значения влажности, а присутствие гидроалюмосиликата и алюмогетита влияет на увеличение прочности бокситового остатка из-за свойства к закономерному срастанию частиц и образования контактно-конденсационных связей;

18. Наблюдается самопроизвольное рассыпание спекательного красного шлама по истечении 3 месяцев из-за старения аморфного гидроксида железа и поглощения углекислым газом достаточного количества каустической щелочи;

19. Зафиксировано, что наличие активного двухкальциевого силиката в спекательном красном шламе способствует увеличению прочности на сжатие, полученных из него гранул диаметром 6-7 мм, до 8-10 МПа, за счет повышенной пористости и высокой удельной поверхности (9-15 м²/г) [30].

1.2 Разновидности красного шлама

Красные шламы относятся к отвальным отходам глиноземного производства. В зависимости от способа извлечения глинозема из руды, бокситовый остаток подразделяется на байеровский (гидрохимический) и спекательный.

Байеровский красный шлам – отход, полученный после гидрохимического выщелачивания предварительно размельченного низкокремнистого боксита, смешанного с каустиком и известковым молоком. Образование красного шлама происходит в сгустителе с последующим отстаиванием для удаления остатков алюминатного раствора в промывателях. Частицы отхода имеют малый размер до 20 мкм, чем объясняется их медленное осаждение в сгустителях. Водородный показатель у байеровского красного шлама ниже, чем у спекательного, за счет выпадения меньшего количества гидроалюмосиликата натрия (ГАСН) в осадок на этапе обескремнивания из-за высокого значения кремниевого модуля у боксита [68].

Бокситовый остаток, полученный по ветви Байера, отличается высоким содержанием оксидов железа (до ~ 45%), обоснованное почти полным переходом Fe_2O_3 из руды в шлам, и алюминия (до ~ 15%). В основу фазово-минерологического состава отхода преимущественно входят исходные железосодержащие минералы такие как: гиббсит, бёмит, диаспор и пр. Приблизительная влажность отхода, при поступлении на шламохранилище ~ 60% [44].

Спекательный красный шлам – нерастворенная часть спека после выщелачивания предварительно спеченной шихты, состоящей из измельченного высококремнистого боксита, известняка и соды. Такой тип отхода характеризуются значительным количеством Na_2O (~ 4 - 6%) и Al_2O_3 (~ 11 – 13%) в составе из-за больших потерь щелочи и глинозема при выщелачивании спека. Для получения товарного глинозема из бокситов с малым кремниевым модулем осуществляется операция обескремнивания, как и в случае байеровского метода. Операция обескремнивания по спекательной ветви включает в себя выход кремния в красный шлам в результате связывания кремнезема в малорастворимый двухкальциевый силикат. Также на этапе глубокой очистки алюминатного раствора выпадает значительное количество гидрограната кальция, что в следствии сказывается на составе отхода, отправленного в отвал. Основным отличием красных шламов спекательной ветви от красных шламов байеровской ветви является содержание меньшего количества оксидов железа и большего (в 2 – 3 раза) количества оксидов кремния и кальция. Также отличительной чертой отхода является наличие такого параметра как потери при прокаливании (п.п.п.), включающего в себя потери Na_2O , Al_2O_3 , CO_2 и пр. при нагреве. Фазово-минерологический состав спекательного красного шлама специфичен и уникален, так как он полностью состоит из фаз, которые образованы в технологическом процессе [30]. Влажность отхода, поступающего в отвал ~ 50%.

1.3 Образование красного шлама в процессе получения глинозема щелочным способом

На практике для получения глинозема используется два метода выщелачивания: метод Байера, для бокситов с кремневым модулем более 6, и метод спекания, для бокситов с меньшим кремневым модулем [68]. Кремниевый модуль - качественный показатель руды, который численно равен соотношению Al_2O_3 к SiO_2 . Технологические схемы для извлечения глинозема по методу Байера и спекания представлены на рисунках 1.4 и 1.5.

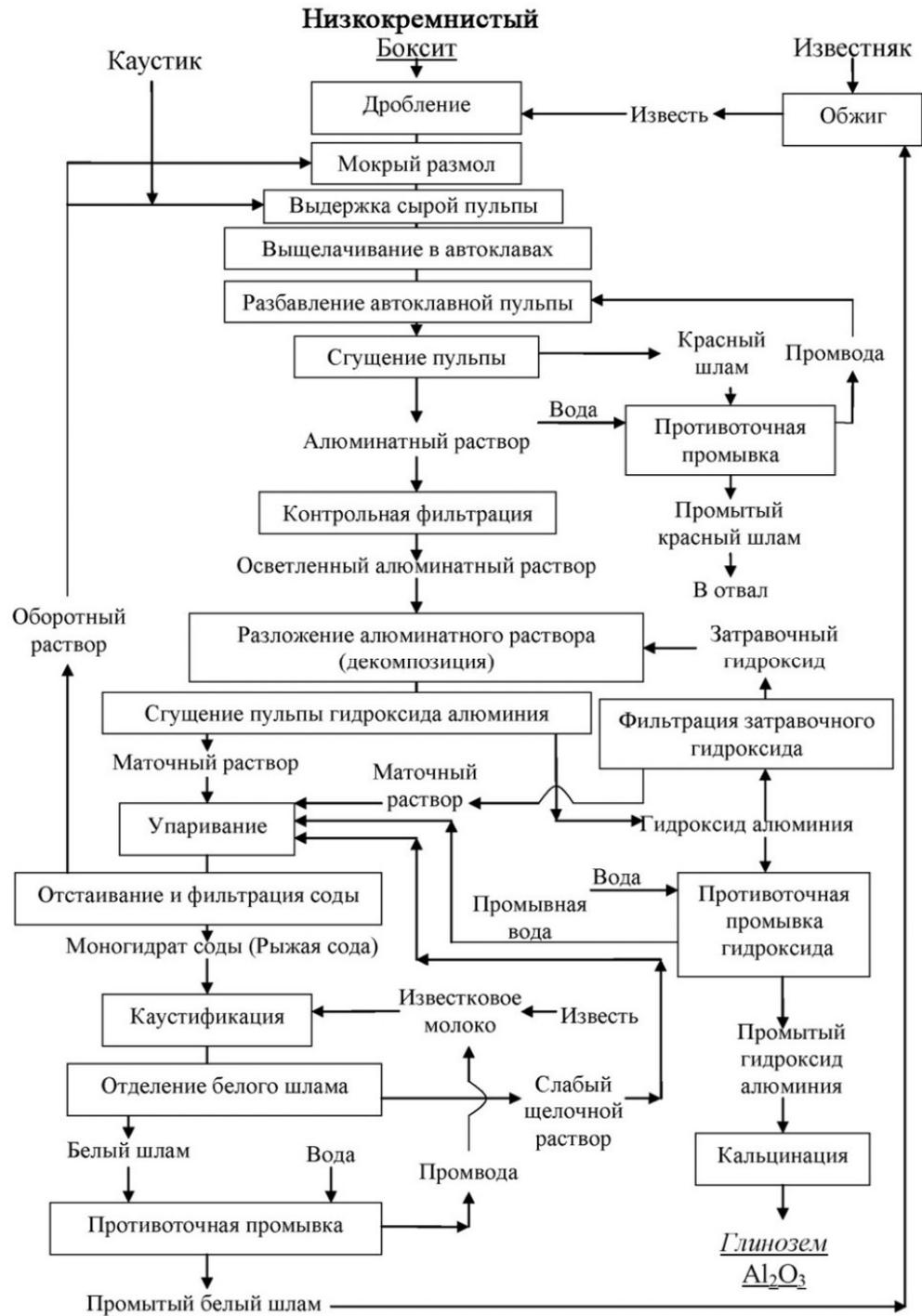


Рисунок 1.4 - Технологическая схема производства глинозема по методу Байера [34]

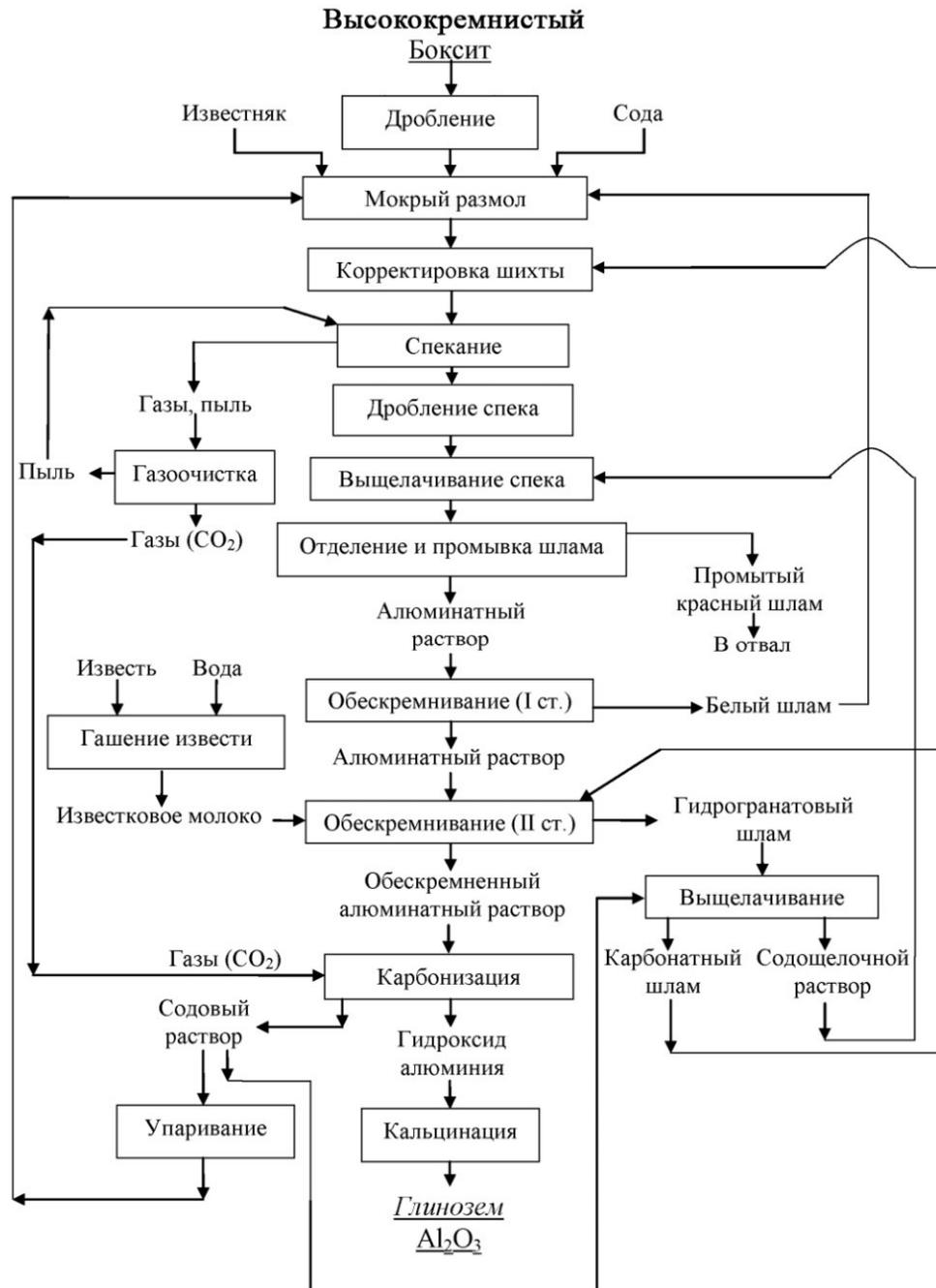


Рисунок 1.5 - Технологическая схема производства глинозема по методу спекания [34]

Так как ресурсный потенциал бокситовых руд в России незначителен по количеству (основная часть сосредоточена в Свердловской области на Урале, в Тиманской зоне на территории республики Коми и в Архангельской области) и качеству (высокое содержание кремнезема), то для извлечения глинозема с целью улучшения техникоэкономических показателей применяется комбинированный способ Байер-спекания [19, 68]. В России глинозем из бокситовой руды получают параллельным вариантом способа Байер-спекания, где основная масса боксита с высоким кремниевым модулем перерабатывается методом Байера, а оставшееся часть – методом спекания [34]. Технологическая схема указанного способа представлена на рисунке 1.6.

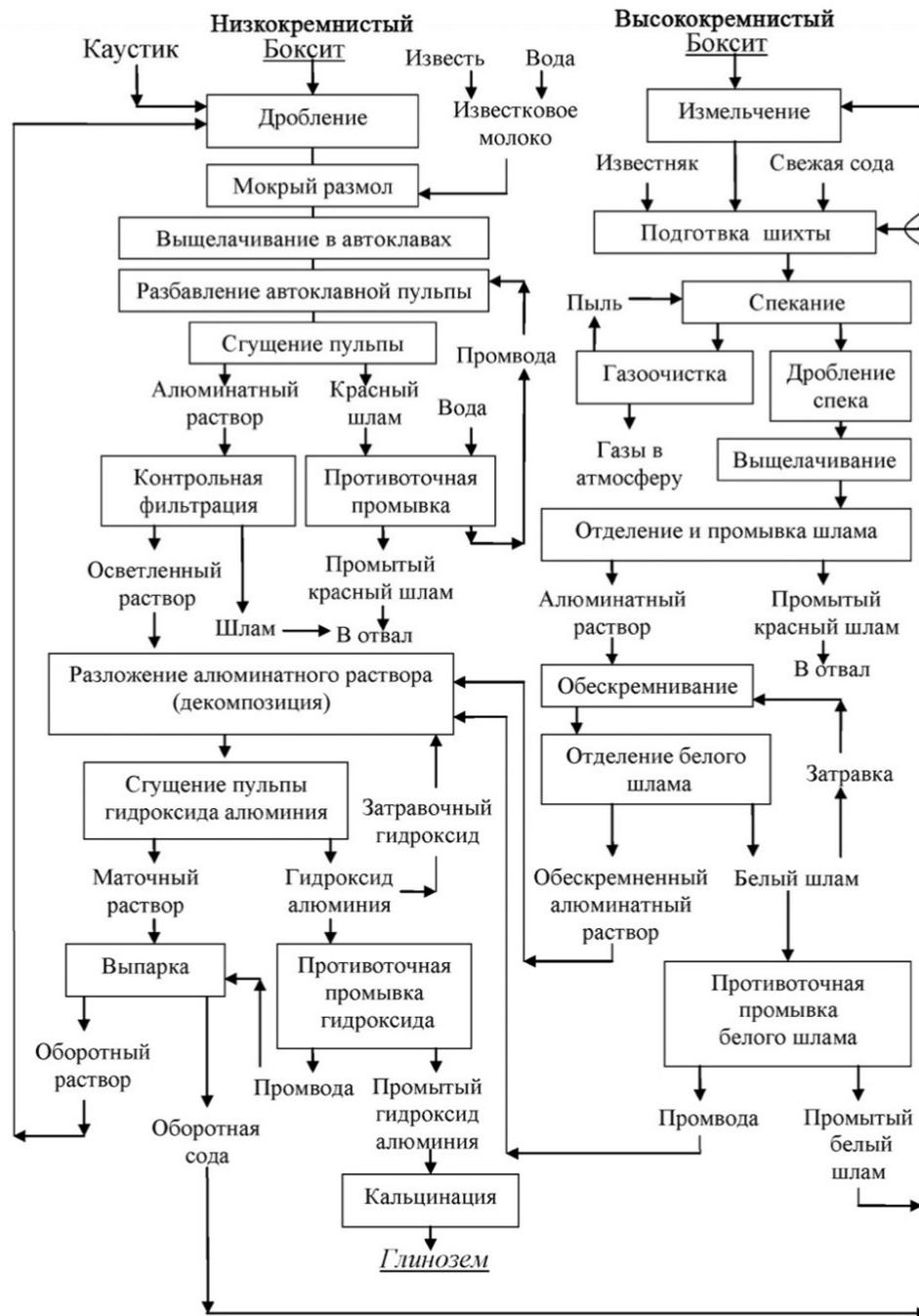


Рисунок 1.6 - Технологическая схема производства глинозема по параллельному варианту метода Байер-спекания [34]

Из преимуществ производства глинозема по параллельному варианту метода Байер-спекания - замена дорогой и дефицитной каустической щелочи более дешевой кальцинированной содой. Также положительными факторами являются рециклинг оборотной соды на этап подготовки шихты для спекательной ветки, упрощение этапа обескремнивания за счет исключения операции карбонизации обескремненного алюминатного раствора и более лучшие условия для протекания процесса декомпозиции алюминатных растворов. Основным недостатком параллельного варианта метода Байер-спекания является повышенное количество оборотной щелочи, которая сказывается на густоте выводимой пульпы при выщелачивании, а

также повышенный расход воды для ее разбавления и промывки нерастворимых остатков боксита [68]. Использование низкокачественных бокситов для извлечения глинозема ведет к повышенному количеству отвальных шламов, что требует увеличения объемов существующих шламохранилищ или строительства новых. На примере Уральского и Богословского алюминиевых заводов, шламохранилища занимают более 400 га полезной земли каждый и содержат в себе более 65 млн т и 40 млн т красного шлама, соответственно [30].

В комбинированном способе Байер-спекания образуется большое количество щелочного отхода. А именно 1,0 - 1,25 тонны бокситового остатка на 1 тонну глинозема по ветви Байера, и около 2,5 тонн на 1 тонну глинозема - по ветви спекания [61, 14]. Перед транспортировкой красного шлама из глиноземного цеха в отвал после этапа выщелачивания его сгущают (для гидрохимической ветви) и промывают [99]. Бокситовый остаток, поступающий на шламохранилище имеет высокое содержание оксида железа (~ 40%), алюминия (~ 14 - 16%), кальция (~ 10 – 16%), кремния (~ 9 - 11%) и титана (~4 - 5%), что позволяет рассматривать его в качестве сырья для извлечения полезных компонентов или для получения новых материалов [30].

1.4 Методы переработки и утилизации красных шламов

Известные методы переработки и утилизации красных шламов условно разделены на 3 категории, каждая из которых предполагает разный комплекс проводимых мероприятий над отходом с получением конечного продукта:

1. Складирование красного шлама в специальные шламохранилища;
2. Извлечения полезных компонентов красного шлама;
3. Получения товарной продукции на основе красного шлама.

Для определения наиболее перспективного направления позволяющего крупномасштабно перерабатывать красный шлам, необходимо дать более подробное описание каждой категории с выявлением основных преимуществ и недостатков.

1.4.1 Складирование, как способ утилизации отхода

Удаление красного шлама из глиноземного цеха в специальные места его хранения является широко распространенной практикой работы с бокситовым остатком из-за своей простоты и дешевизны [12, 56]. В зависимости от месторасположения глиноземного производства до 1970-х гг существовало два типа складирования отхода - сброс по трубопроводу в мировой океан или в шламохранилища. В следствии увеличения строительства предприятий по переработке бокситов и наращивания производственных мощностей в 1970-х годах было положено начало для разработок новых способов складирования и поисков альтернативных способов утилизации отхода. Так был предложен метод «сухого»

складирования, позволяющий меньше задействовать места для хранения и уменьшающий вероятность проникновения щелочи за пределы отстойника [173].

1.4.1.1 Складирование красного шлама путем сброса в мировой океан

Утилизация красного шлама путем непосредственного сброса в мировой океан (море, океан, реки и пр.) - самый простой и одновременно нежелательный тип захоронения отхода. Выявлено, что «складирование» красного шлама путем сброса в водную среду оказывает значительное влияние на водные экосистемы, вызывая загрязнение воды коллоидными соединениями магния и алюминия [174]. Указанный метод используется в крайнем случае при отсутствии достаточной площади земли для постройки наземного шламохранилища. Согласно последним данным в мире среди 84 глиноземных заводов всего 7 (объем производства глинозема составляет 2-3% от мирового) используют сброс отхода в водную среду в качестве способа утилизации красного шлама [122]. Такие предприятия имеются во Франции, Греции и Японии [173].

Среди преимуществ такого типа утилизации выделено:

1. Отсутствие необходимости задействовать «полезные» земли;
2. Исключение последствий, существующих при наземном хранении (пыление, загрязнение поверхностных и грунтовых вод, выщелачивание токсичных металлов);
3. Низкие затраты по подготовке отхода к складированию (исключение этапов сгущения и фильтрации бокситового остатка, отсутствие затрат на содержание в рабочем состоянии шламохранилищ);
4. Отсутствие возврата нежелательных примесей вместе с щелочью в цикл получения глинозема.

Недостатками являются:

1. Потеря остатков щелочи и глинозема вместе с красным шламом.
2. Разрушение водных экосистем за счет появления на дне шламового покрова;
3. Увеличение количества выброса токсичных металлов в водную среду;
4. Увеличение мутности воды из-за выброса мелкодисперсного остатка и образования коллоидных соединений магния и алюминия;
5. Постоянно возрастающие санкции и общественное давление с целью прекращения применения метода складирования путем сброса в водное пространство;

Не смотря на преимущества складирования бокситового остатка посредством сброса в мировой океан, международная морская организация (ИМО) настоятельно рекомендует отказаться от такого типа захоронения сделав выбор в пользу наземных отвалохранилищ или применения альтернативных способов утилизации КШ [172]. Также ИМО наложила

обязательства на страны, где используется такой тип складирования регулярно проводить исследования по определению качества воды, степени влияния на флору и фауну и степень распространения КШ по дну. Так, представители рудоперерабатывающих предприятий в Японии заявили о своих планах прекращения сброса красного шлама в водные пространства и перехода на импорт алюминийсодержащей руды в другие страны, а представители заводов во Франции и Греции огласили намерения о выделении дополнительных средств на исследования по поиску альтернативных способов утилизации отхода.

1.4.1.2 Отстаивание в наземных хвостохранилищах

Утилизация не обработанного красного шлама путем перекачивания из глиноземных цехов в наземные хвостохранилища с последующим отстаиванием, является еще одним способом складирования отхода. Метод является более сложным в применении, чем складирование бокситового остатка путем сброса в мировой океан, так как для его исполнения необходимо спроектировать соответствующие коммуникации для отгрузки КШ и задействовать достаточно большую площадь земли для размещения отстойника. Если реализация первого параметра возможна на каждом глиноземном заводе, то осуществление второго зависит от множества факторов, которые могут являться препятствиями для строительства шламохранилищ. Такими факторами являются: производительность глиноземных цехов (чем выше производительность цеха, тем больше образование красного шлама и тем больше должна быть вместительность резервуара), характеристики бокситового остатка, топографические и геологические особенности предполагаемого места для расположения отстойника [105].

Строительство самого шламохранилища также имеет ряд важных параметров и правил, которые необходимо учитывать при проектировании и установке резервуара. Одно из таких правил - необходимость применения на дне сооружения слоя покрытия в виде герметика или глины для предотвращения или минимизации проникновения в почву и/или грунтовые воды красного шлама, так как отход поступает в отстойник преимущественно в жидком состоянии [173, 194]. Для увеличения предельного значения усталостной прочности дна шламохранилища рекомендуется использовать для защитного покрова дополнительные слои в виде пластиковых или геомембранных материалов (например, ПВД, ПНД и др.). Еще повысить надежность сооружения возможно за счет отделения твердой фазы отхода после отстаивания в резервуаре и вывода жидкой фазы обратно в производственный цикл [93]. Предварительная нейтрализация бокситового остатка перед отгрузкой из глиноземного цеха также благоприятно влияет на долговечность конструкции за счет понижения водородного показателя.

Применение такого способа утилизации красного шлама является самым распространенным на текущий момент из-за своих преимуществ, а именно:

1. Низкие затраты на содержание наземных шламохранилищ;
2. Отсутствие дополнительных этапов подготовки отхода перед его отгрузкой из глиноземного цеха;
3. Малая степень пыления отстойника из-за агрегатного состояния красного шлама в виде суспензии;
4. Отсутствие возврата нежелательных примесей в цикл получения глинозема.

Однако, не смотря на все положительные факторы, складирование отхода в наземные шламохранилища является временным решением из-за ряда существенных недостатков, которые являются причинами для поиска более эффективных способов утилизации:

1. Использование большого количества «полезной» земли для строительства отстойников;
2. Выделение средств на долгосрочное содержание резервуаров;
3. Потеря остатков щелочи и глинозема вместе с красным шламом;
4. Риски разрушения хранилищ при складировании красного шлама без дополнительного этапа подготовки (нейтрализация перед отгрузкой);
5. Риски загрязнения окружающей среды и возникновения экологических катастроф, связанных с проникновением отхода за пределы сооружения;
6. Трудности консервации отстойника при его максимальном заполнении бокситовым остатком;
7. Сложный процесс рекультивации земель при их загрязнении красным шламом с высокими рисками невозможности полного восстановления.

С каждым годом наблюдается рост спроса на алюминиевую продукцию в связи с чем повышается производство глинозема и как следствие образование красного шлама. Хранение бокситового остатка в наземных шламохранилищах без предварительной обработки становится не целесообразным из-за постоянного увеличения площади земли, задействованной для строительства отстойников. Стремление сократить объемы складированного красного шлама стало одной из причин для поисков других способов утилизации отхода и разработки метода сухого складирования.

1.4.1.3 «Сухое» складирование

Метод сухого складирования бокситового остатка является усовершенствованной версией складирования в наземные шламохранилища. Суть метода заключается в предварительной обработке отхода перед его отгрузкой в отстойник. Дополнительная обработка отхода способствует снижению влажности в красном и как следствие уменьшению его объема, что позволяет более рационально использовать пространство резервуара. Помимо

этого, снизить содержание влаги в отходе возможно путем отвода из шламохранилища отделившейся жидкой фазы в следствии оседания твердых частиц [106].

Уменьшение влажности бокситового остатка с помощью предварительной его обработки производится за счет промывки через систему промывателей с добавлением флокулянтов и сгущения (рисунок 1.7). Промывка красного шлама осуществляется промводой и нужна для разбавления пульпы и уменьшения ее вязкости [34]. Декантация красного шлама выполняется по схеме n-кратной промывки, состоящей из системы промывателей (от 4 до 8). Сгуститель используется для уплотнения взвеси и слива отделившейся жидкой части [68], а добавление флокулянта необходимо для увеличения скорости оседания частиц отхода за счет образования флоккул в суспензии. Содержание твердых частиц в красном шламе таким образом можно увеличить до 55%, что существенно уменьшает необходимое пространство для хранения отхода. После сгущения бокситовый остаток находится в пастообразном состоянии, но благодаря тикстروпности его возможно транспортировать в отстойник по трубопроводу. Распределение красного шлама в резервуаре формируется в виде тонких слоев что позволяет дополнительно уменьшить влажность отхода (около 30%) с последующим увеличением плотности твердых частиц. Отмечено, что при использовании такого метода утилизации возможно достичь высокой прочности на сдвиг находящегося в шламохранилище бокситового остатка (20 кПа и более) [160].

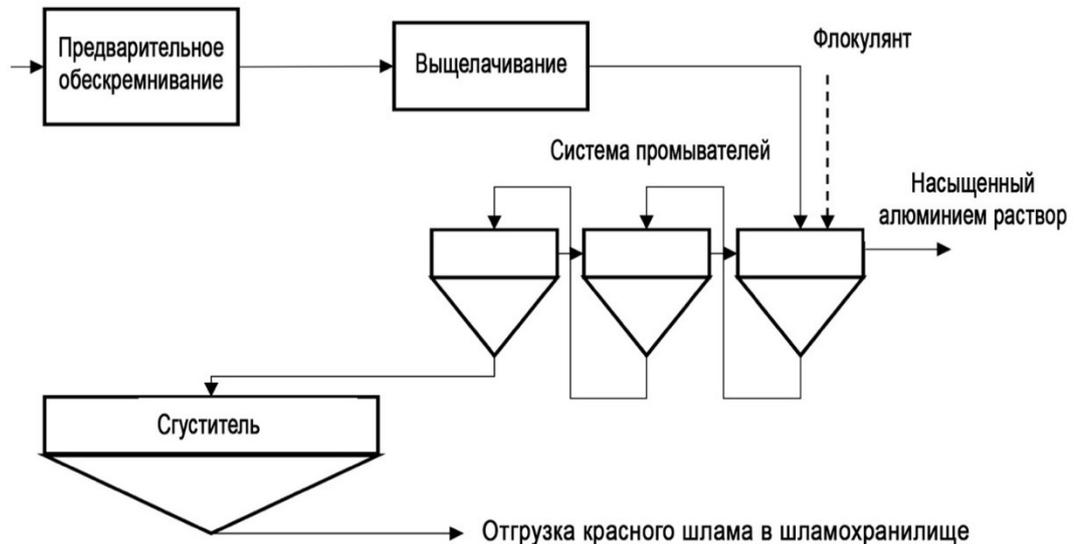


Рисунок 1.7 - Схема промывки и сгущения красного шлама перед отгрузкой в наземное шламохранилище

Утилизация бокситового остатка методом сухого складирования безусловно более желательна для сохранения целостности шламохранилищ, снижения вероятности проникновения отхода в почву и грунтовые воды с последующим загрязнением окружающей среды и уменьшения количества использования «полезной» площади земли для построения

наземных отстойников. Также дополнительно к положительным факторам можно еще отнести возврат остатков щелочи и глинозема в производственный цикл и упрощение подготовки красного шлама для его дальнейшего использования за счет нахождения преимущественно в твердом агрегатном состоянии.

Как и случае складирования красного шлама без предварительной обработки в наземные шламохранилища метод «сухого» складирования отхода имеет ряд недостатков, которые не позволяют рассматривать такой способ в качестве универсального и безопасного:

1. Использование достаточно большого количества «полезной» земли;
2. Выделение средств на долгосрочное содержание резервуаров;
3. Усложнение и удорожание технологического процесса из-за добавления стадии предварительной обработки отходов перед отгрузкой.
4. Возврат нежелательных примесей в производственный цикл вместе с отводом жидкой фазы после отделения твердых частиц в процессе отстаивания;
5. Пыление шламохранилищ из-за большого содержания мелкодисперсных частиц в бокситовом остатке в сухом состоянии;
6. Трудности для создания растительного «пласта» при закрытии отстойника из-за высокой плотности отхода.

Метод «сухого» складирования является определенно хорошим способом для удаления красного шлама из глиноземных цехов, благодаря предварительной обработки отхода, с помощью которой удастся уменьшить его объемы, а также подготовить для дальнейшего использования. Тем не менее такой метод является временным решением так как он не решает проблему постоянного накопления бокситового остатка и его применение не устраняет, а только снижает угрозу загрязнения окружающей среды в случае разрушения шламохранилища.

1.4.2 Красный шлам, как сырье для извлечения полезных компонентов

Красный шлам (таблица 1.1) является перспективным сырьем для извлечения из него железа, алюминия и титана [13, 24, 56, 139]. Кроме того, в бокситовом остатке в небольшом количестве содержатся редкоземельные элементы (РЗЭ) в виде скандия (54-120 мг/кг), иттрия (60-150 мг/кг) и лантаноидов (10-100 мкг/кг), которые также возможно отделить от отхода при применении соответствующих технологий [4, 8-10, 12, 56, 84].

Для извлечения элементов чаще всего используется пирометаллургическая или гидрометаллургическая обработка, принципиальное отличие которых заключается в температуре, среде протекания металлургических процессов и введении дополнительных модификаторов [87]. Суть пирометаллургического метода заключается в восстановлении элементов из красного шлама при температурах выше 750°C с добавлением восстановителя

(уголь, окись углерода (II), водород, алюминий) [24]. Способ находит преимущественно применение для извлечения элементов из сложных соединений, которые являются трудноразделимыми без использования термообработки [18]. Чаще всего таким методом извлекаются основные элементы бокситового остатка, а именно железо, алюминий, кальций, титан и кремний. Основными недостатками пирометаллургической обработки красного шлама является высокое потребление энергии, с чем связаны значительные финансовые затраты, и высокое отрицательное воздействие на окружающую среду [146]. Гидрометаллургический метод является низкотемпературным процессом, который проводится в среде водных растворов с последующим восстановлением сильными восстановителями, кислотами или электрохимическим восстановлением. Чаще всего такой способ применяют для извлечения редких и редкоземельных элементов, алюминия и натрия. Основными недостатками гидрометаллургической обработки образование вторичных и побочных продуктов в следствии кислотного выщелачивания и предварительной подготовки сырья к извлечению [18].

Помимо основных типов обработки красного шлама с целью извлечения из него полезных компонентов разработаны и применяются метод магнитной сепарации, комбинированный и биометаллургический методы. Метод магнитной сепарации представляет собой процесс извлечения химических элементов, обладающих магнитными свойствами, с помощью магнитного сепаратора. Комбинированным методом называется процесс извлечения элементов с применением температурной обработки и последующим выщелачиванием в кислотах или солях [142]. Под биометаллургическим методом описывается биологическое выщелачивание с помощью микроорганизмов. Микроорганизмы для такого выщелачивания бывают двух типов, одни выделяют комплекс различных органических кислот и направлены на растворение минералов железа, другие восстанавливают минералы железа и облегчают переход из соединений Fe (III) в соединения Fe (II) для последующего более легко растворения элемента [18]. Также отмечается, что использование такой обработки является более экологически безопасной и энергетически выгодной.

Однако, не смотря на перспективность извлечения полезных элементов из красного шлама, необходимо понимать, что не существует универсального способа, позволяющего выделить все компоненты из отхода в полном объеме. Отягощающими факторами являются разный химический и минералогический состав красных шламов, а также способ получения глинозема из боксита, в связи с чем появляется необходимость адаптировать каждый метод извлечения под перерабатываемый тип руды. Разработанные методы направлены на восстановление конкретных элементов, в связи с чем могут быть потеряны в процессе извлечения другие. Также существующие технологии не позволяют перерабатывать все

накопленное количество бокситового остатка, так как после выделения элементов оставшаяся часть КШ, более 50%, возвращается обратно на шламохранилище.

1.4.2.1 Извлечение железа

Согласно химическому составу красного шлама (таблица 1.1) содержание железа в отходе самое значительное по количеству, что представляет интерес для его извлечения. Вдобавок положительным фактором является уменьшение объемов складированного бокситового остатка на 5 – 50% после удаления железа. В этой связи было разработано и опробовано множество способов, среди которых использование: прямой магнитной сепарации [117, 130], обжига и восстановительной плавки [142], восстановительного обжига с добавлением натриевой соли [219], восстановительный обжиг с последующей магнитной сепарацией [129], восстановления в атмосфере водорода с последующей магнитной сепарацией [182], магнитной сепарации после совместного обжига с пиритом [140], термоплазменной технологии [119], микроволнового восстановительного обжига [183], процесса выщелачивания минеральной кислотой [168] и селективного выщелачивания железа щавелевой кислотой [211, 212, 214], и т. д. Ниже будут более подробно описаны несколько способов извлечения железа из красного шлама.

Способ прямой магнитной сепарации. Таким методом возможно извлечь железо, находящееся в виде $\alpha - \text{FeOOH}$, Fe_3O_4 , $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$. В качестве положительных факторов применения способа отмечается сохранение немагнитных элементов в отсепарированном составе красного шлама, снижение энергетических затрат в сравнении с пирометаллургическими методами и уменьшение негативного влияния на окружающую среду относительно гидromеталлургических методов [206]. Главным же недостатком является невысокий процент извлекаемого железа [104]. Так, например, исследователи из Китая в своей работе описывают, что общий коэффициент извлечения железа из красного шлама методом магнитной сепарации составил 28-35% при его нахождении в оксидной форме химического состава отхода в количестве 53-58% [41].

Способ обжига и восстановительной плавки. Технология восстановления железа относится к пирометаллургическому методу, так как происходит при высоких температурах (выше 750°C) [141]. Для увеличения степени и скорости извлечения железа используются различные восстановители, в виде угля [32, 137, 220], углерода [175], углеродного порошка [136], кокса [176], графита [119], известняка [32] и пр. Например, в работе российских исследователей описывается процесс извлечения железа из красного шлама при смешении бокситового остатка с углеродом в температурном интервале 400-1600°C [175]. В статье описывается процесс извлечения около 90% из КШ с последующим получением чугуна и

шлака. Отмечается, что при использовании предложенного способа, металлическое железо может образовываться в дисперсной форме, что затрудняет в последующем его извлечение из отхода. Еще одним примером успешного извлечения железа из красного шлама является применение восстановительной плавки при температуре 1500-1600°C с добавлением угля и известняка к бокситовому остатку [32]. Использование метода позволяет получить передельный чугун и саморассыпающийся алюмокальциевый шлак. Исследователи из Китая в своей работе изучали возможность получения железа при добавлении углеродного порошка в бокситовый остаток с последующим обжигом при температуре 1300°C [136]. Согласно результатам, таким методом удалось извлечь 88,77% железа, среди которого магнитными свойствами обладало около 97,69%. Отмечается, что при использовании обжига и восстановительной плавки на эффективность восстановления железа из красного шлама влияет ввод добавок в виде магниевых, натриевых, кальциевых или комплексных солей [139]. Примером является сравнение результатов обожжённой смеси красного шлама и угля с введением добавок в виде карбонатов натрия и калия и результатов обожжённой смеси красного шлама и угля без добавок [220]. Отмечается, что добавки благоприятно влияют на конечный процент извлекаемого железа, за счет увеличения размера зерен, и позволяют получить более 72% Fe. Не смотря на возможность восстановления значительного количества железа из бокситового остатка, во всех предложенных способах наблюдается общие основные недостатки в виде высоких энергетических и экономических затрат, которые не позволяют считать метод обжига и восстановительной плавки единственно верным решением по извлечению Fe.

Способ термopлазменной технологии. Метод предполагает восстановление железа из красного шлама в плазменном реакторе с подачей постоянного тока и добавлением восстановителей и флюсов [119]. Извлечение железа происходит за счет равномерной передачи тепла ионными зарядами, а достижение очень высоких температур позволяет сократить время протекания реакции. Преимущество способа заключается в возможности восстанавливать железо из тонкодисперсных частиц без введения добавок для увеличения размера зерен [118]. Использование метода термopлазменной технологии позволяет достигать извлечение Fe от 70% в течении 15 минут (рисунок 1.8). Введение флюсов и восстановителей позволяет увеличить процент восстанавливаемого железа на 10-20%. Главным недостатком применения метода является использование значительного количества энергии, что ведет к удорожанию готовой продукции. Также в качестве недостатка можно выделить сложность извлечения металла из бокситового остатка при переходе шлама в вязкое состояние.

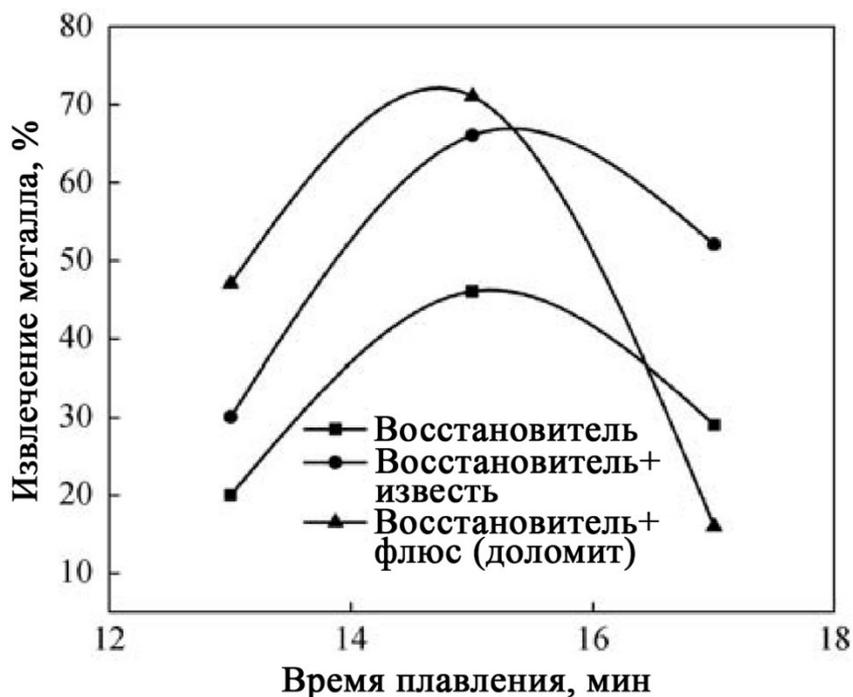


Рисунок 1.8 - Влияние времени плавки на восстановление железа [119].

Способ выщелачивания кислотой. Технология выщелачивания железа кислотой относится к гидрометаллургическому методу и осуществляется путем введения преимущественно минеральной кислоты в пульпу с последующим переводом металла в растворимые соли [18]. Среди кислот для реакции восстановления железа чаще всего используется серная кислота. Проведено множество исследований, доказывающих возможность извлечения таким способом около 50% железа из красного шлама. Отмечается, что ввод этапа предварительного прокаливания с последующим выщелачиванием H_2SO_4 концентрацией 6М приводит к высокой степени извлечения железа, а именно около 97% [95, 199]. Известны исследования, где выщелачивание проводилось с применением щавелевой кислоты [18, 214]. Количество железа, которое удалось извлечь, составляло около 96%. Также известны работы по выщелачиванию Fe с помощью лимонной и соляной кислоты [90, 147]. Не смотря на преимущества применения гидрометаллургического метода в виде достижения высокой степени извлечения металла, основным его недостатком является необходимость, как правило, введения этапа обработки отхода при достаточно высоких температурах (около $600^{\circ}C$) для увеличения количества восстановленного железа и образование побочных продуктов [18].

1.4.2.2 Извлечение алюминия

Алюминий в бокситовом остатке находится в нерастворимых в щёлочи алюмосиликатных соединениях. В пересчёте на оксид алюминия, Al_2O_3 занимает второе место по количеству содержания в красном шламе после Fe_2O_3 (таблица 1.1). Согласно

исследованиям, проведенным австралийскими учеными количество содержания Al_2O_3 в бокситовом остатке, может достигать до 33,1% [173]. Извлечение алюминия чаще всего происходит с применением органических и неорганических кислот. Как описано выше, при получении глинозема после гидрохимической обработки бокситов, значительная часть минералов переходит в состав красных шламов, в связи с чем появляется необходимость разрушения фаз для извлечения полезных компонентов из отхода [30, 168]. Алюминий, в бокситовом остатке, находится в таких минералах, как: гиббсит, бёмит, диаспор, мусковит, шамозит, каолинит и монтмориллонит (таблица 1.2) [30]. Ниже будет описано несколько методов получения алюминия путем кислотного выщелачивания красного шлама.

Известен способ, в котором красный шлам обрабатывался серной кислотой с целью извлечения алюминия, железа и других ценных компонентов [43]. Основным недостатком метода является невысокая степень извлечения металла. Известно исследование, в котором для выщелачивания алюминия была использована смесь серной, лимонной и щавелевой кислоты [18, 200]. Согласно работе, при значении водородного показателя 1,5 у добавляемой смеси кислот возможно извлечь около 96 % алюминия. В качестве основного недостатка использования предложенного способа отмечается более высокие экономические затраты в сравнении с выщелачиванием в серной кислоте. Еще один вариант кислотной обработки красного шлама описан в работе австралийских исследователей [133]. В представленных материалах предлагается способ извлечения алюминия путем добавления в суспензию фосфорной кислоты. В исследовании описано и доказано преимущество применения фосфорной кислоты относительно других кислот (серной, соляной и азотной), но главным недостатком применения такого способа является не высокий процент извлечения металла, а именно около 45%.

Помимо обработки красного шлама кислотой, также известны способы щелочного извлечения алюминия. В работах [16, 73] российских исследователей предлагается выщелачивание Al из бокситового остатка раствором NaOH. Применение метода позволяет доизвлечь содержащийся алюминий из КШ в количестве 25%, что положительно сказывается на обогащении отхода другими элементами химического состава. Основным недостатком способа является увеличение расхода щелочи, которая необходима для участия в процессе извлечения глинозема из руды. Еще одним успешным примером использования щелочного метода является работа екатеринбургских исследователей, в которой предлагается извлечение макрокомпонентов с помощью проведения процесса высокотемпературного автоклавного выщелачивания с добавлением поверхностно-карбонизированной извести (ПКИ) [15]. Согласно результатам исследований, предложенный метод позволяет извлечь до 62% оксида алюминия при дозировке 1 мас. %. Отмечается, что отклонение от предложенного количества

кальцийсодержащей добавки ведет к уменьшению степени извлечения металла до 56%. Известен способ, в котором предлагается извлечение алюминия из красного шлама путем добавления извести и воды к суспензии [55]. Из полученной смеси формируются гранулы, которые в последствии подвергаются гидротермальной обработке при температуре выше 200°C и выщелачиванию оксида алюминия. Согласно наблюдениям, указывается, что применение метода позволяет извлечь до 50% Al_2O_3 . В качестве недостатка способа выделяется низкая степень восстановления компонента, а также большой расход извести.

Биовыщелачивание является еще одним методом обработки красного шлама, который позволяет извлекать алюминий из отхода. Известны способы, в которых производились смешение бокситового остатка с микроорганизмами, состоящими из бактерий остатка сточных вод (коренные тиобациллы, бактерии шламовых полей) и грибов (аспергилл чёрный, пеницилл золотистый, пеницилл простейший и триходёрма зелёная) [200]. Результаты исследования показали возможность извлечения до 56% оксида алюминия при смешении красного шлама с бактериями остатка сточных вод и до 47% в смеси КШ с грибами. Еще одно исследование по применению метода биовыщелачивания алюминия из бокситового остатка было проведено учеными из Словакии [198]. В работе описано влияние различных штаммов грибов на степень извлечения металла. Согласно результатам исследования, по истечению 7 дней при добавлении грибов штамма А в суспензию удалось извлечь от 50 до 70% алюминия. Однако главным недостатком применения метода биовыщелачивания остается низкая эффективность извлечения металла относительно других методов из-за образования пассивирующих слоев на поверхности минералов [201].

1.4.2.3 Извлечение титана

Титан – один из важных материалов, который используется в промышленности, а также в повседневной жизни благодаря своим высоким удельным прочностным характеристикам и коррозионной стойкости. Основным источником для производства титана является диоксид титана [60]. В связи с тем, что руды богатые титаном редко встречаются в природе, сырьем для извлечения TiO_2 чаще являются хвосты переработки титаносодержащих комплексных руд. Одним из таких отходов является красный шлам, в котором диоксида титана присутствует в достаточном количестве для его извлечения (таблица 1.1). Титан в красном шламе находится в таких минералах, как рутил и анатаз, которые в процессе выщелачивания переходят из состава бокситов. Согласно исследованиям австралийский ученых выявлено, что содержание анатазного или рутилового титана в КШ может находиться в диапазоне от 0,1 до 25% [107]. Извлечение титана может быть достигнуто разными способами, как с применением реагентов,

участвующих в процессе выщелачивания, так и с использованием температурной обработки и восстановителей.

Известны способы кислотного выщелачивания титана с помощью серной кислоты [43, 76, 195]. Согласно предложенному методу, добавление кислоты при 60 °С способствует извлечению около 64% титана с одновременным восстановлением железа и алюминия в количестве 46 и 37% соответственно. Главным недостатком способа является низкий процент извлечения металла. Еще один метод извлечения TiO_2 из красного шлама описан в работе исследователей из Индии [96]. Для восстановления титана был использован раствор смеси серной и соляной кислоты с перекисью водорода. Отмечается, что применение метода позволяет извлечь около 60-70% металла. Однако, степень извлечения титана является недостаточно высокой, чтобы внедрять лабораторные испытания по восстановлению металла из красного шлама в технологическую цепочку переработки бокситового остатка. Были проведены исследования на возможность извлечения TiO_2 соляной, азотной и фосфорной кислотами [168]. Отмечается, что восстановление титана таким способом возможно, но крайне неэффективно, так как степень извлечения металла каждой из кислот не превышает 25%.

Помимо гидрометаллургической обработки красного шлама с целью извлечения TiO_2 известны способы применения пирометаллургической обработки [98, 121]. Исследователи из Турции разработали метод восстановления диоксида титана, оксида алюминия, оксида железа (III) с помощью температурной обработки с последующим выщелачиванием в серной кислоте [121]. На первом этапе производили спекание красного шлама с доломитом и коксом с целью отделения железа от бокситового остатка. После извлечения железа, при температуре 90°С было выполнено выщелачивание диоксида титана серной кислотой. Отмечается, что предложенным способом возможно извлечь около 85% TiO_2 . Известен метод, в котором предлагается восстановление титана за счет обработки красного шлама соляной кислотой с последующей температурной обработкой в течении 115 минут при температуре 1150°С [98]. Отмечается, что использование описанной в статье технологии позволяет извлечь около 76% Ti . Основными недостатками описанных методов является высокая энергоемкость и низкая рентабельность получаемой продукции.

1.4.2.4 Извлечение редкоземельных элементов (РЗЭ)

Помимо содержания основных элементов, таких как железо, алюминий, кремний, кальций и титан, (таблица 1.1) в составе красного шлама в малых количествах находятся редкоземельные элементы: скандий (Sc), лантан (La), ванадий (V), цирконий (Zr), галлий (Ga), церий (Ce), иттрий (Y) и торий (Th) [78, 176, 187]. В связи с тем, что с каждым годом наблюдается повышение спроса на РЗМ, а основная проблема их получения заключается в

отсутствии высоких концентраций в рудах, то бокситовый остаток можно считать перспективным сырьем для извлечения ценных компонентов. Но, как было уже описано выше, основная сложность работы с красным шламом, как с материалом для извлечения полезных компонентов - зависимость от качества бокситовой руды и способа ее обработки. Также стоит отметить, что отделение РЗЭ друг от друга является трудоемким процессом из-за схожих химических свойств [82], в связи с чем основными методами для извлечения компонентов преимущественно являются способы: ионного обмена, экстрагирование органическими растворителями и осаждение малорастворимых соединений [77].

Известен способ извлечения ванадия из красного шлама [155], Согласно которому получение элемента происходит в пять этапов, а именно: солубилизация ванадия за счет выщелачивания бокситового остатка в горячей воде, адсорбция с использованием активированного угля и последующая десорбция 10% раствором аммиака, осаждение из раствора полученного ванадийсодержащего материала при температуре 85°C и его прокаливание до восстановления чистого V_2O_5 . В качестве положительного аспекта применения способа – это высокий процент извлечения элемента (около 99,9%), недостатком же является многостадийность процесса, большие энергозатраты и образование вторичных продуктов в следствии выщелачивания, адсорбции и десорбции ванадийсодержащего материала. В совместной работе исследователей из Китая и Голландии представлены методы извлечения галлия из бокситового остатка [216]. Среди разработанных способов отмечено, что самым эффективным по процентному извлечению Ga является экстрагирование элемента растворителем. Согласно результатам исследования при использовании экстрагента Kelex 100 возможно извлечь около 80% галлия. В качестве недостатка метода отмечается значительные временные затраты на протекание кинетики процесса. Известны исследования по восстановлению циркония из бокситового остатка [120, 207]. В работе [120] предложено извлечение ZrO_2 одновременно с извлечением TiO_2 . Так при обработке красного шлама серной кислотой при температуре 120°C удалось получить около 84% титана и около 4,5% циркония.

Отмечено, что среди всех элементов, находящихся в бокситовом остатке, повышенное внимание привлекает скандий [82]. Интерес к этому металлу вызван его особыми физико-химическими свойствами и высокой стоимостью на рынке [152]. При обработке руды почти весь скандий переходит в побочный продукт в виде красного шлама, что делает отход перспективным сырьем для восстановления Sc [161]. В качестве способа извлечения элемента из бокситового остатка австралийскими исследователями разработана технология кислотного выщелачивания [204]. Для восстановления скандия было произведено выщелачивание красного шлама слабым раствором серной кислоты с последующей обработкой раствором, состоящим из фосфорорганических кислот, карбоновой кислоты, алифатического амина и двух

хелатирующих реагентов. Отмечено, что предложенный способ позволяет извлечь около 99% Sc. Известен метод почти полного восстановления скандия из смеси измельченного активированного угля и обработанного соляной кислотой красного шлама [218]. Также отображено, что предложенный способ позволяет извлечь около 95% титана, около 35% железа и около 30 % алюминия и натрия. Основными недостатками кислотного выщелачивания скандия является образование вторичных и побочных продуктов. Существует способ позволяющий отделить скандиевый концентрат с помощью магнитной сепарации [2]. Перед отделением Sc шламовая пульпа размером частиц 40-60 мкм подкисляется минеральными кислотами для разрушения агломератов минеральных частиц. Отмечено, что использование предложенного метода позволяет извлечь около 15,5% магнитного концентрата скандия. Основной недостаток способа – низкая степень извлечения элемента.

1.4.2.5 Регенерация щелочи

Еще одним продуктом, который может быть получен из красного шлама, является щелочь (Na_2O , K_2O). Отмечено, что после процесса выщелачивания бокситов вместе с отходом теряется около 5-20% гидроалюмосиликата натрия, в связи с чем многие исследователи начали поиск способов регенерации Na_2O [34].

Известен способ, в котором для регенерации щелочи предлагается смешение красного шлама с каустическим раствором с добавлением обожженной извести и последующим выщелачиванием шламовой суспензии в автоклавной установке при 260-300°C [94]. Для успешного возврата гидроалюмосиликата натрия обратно в технологическую цепочку получения глинозема, после выщелачивания, пульпу подвергают сепарации с целью получения гидрогранатного шлама, который отправляется в шламохранилище, и алюминатного раствора, из которого в последствии регенерируется Na_2O . Главными недостатками предложенного способа являются высокие энергетические расходы и высокий расход извести, а также низкий уровень регенерации щелочи из бокситового остатка. Исследователи из Китая предложили метод «сухого сгущения» красного шлама для восстановления Na_2O [113]. Суть способа заключается в смешении бокситового остатка с 98% серной кислотой при температурной обработке до 75°C. Согласно результатам исследования предложенный способ позволяет восстановить около 85% щелочи. В качестве недостатков отмечается высокий расход кислот и удорожание процесса переработки отхода. В другой работе был предложен способ восстановления Na_2O и Al_2O_3 , включающим в себя смешение бокситового остатка с известью с последующим сгущением, гидротермальной обработкой, кальцинированием и выщелачиванием содовым раствором [143]. Отмечено, что процент восстановления щелочи и глинозема может быть достигнут 90% и 70%, соответственно. Известен способ восстановления Na_2O и Al_2O_3 с

помощью гидротермального процесса [217]. В методе предложено спекать при 1050°C в течении часа смесь из красного шлама, оксида кальция и углерода, после чего смесь выщелачивается в течении 15 минут раствором NaOH. Согласно результатам, предложенный способ позволяет восстановить 60% Al_2O_3 и 90% Na_2O . В качестве отрицательных факторов отмечены: высокие энерго- и экономические затраты при осуществлении процесса регенерации и усложнение технологического процесса обработки красного шлама перед складированием.

1.4.3 Красный шлам, как сырье для производства товарной продукции

Использование красного шлама в качестве одного из составляющих для товарной продукции является еще одним способом его утилизации, что отражено во многих исследованиях [78, 82, 127, 146, 157, 181]. Производство композиционных материалов, в состав которых входит бокситовый остаток, является перспективным направлением, так как помимо получения изделий для дальнейшего применения, возможно уменьшить количество имеющегося и складированного КШ. Наличие в составе отхода оксидов железа, алюминия, титана и кальция позволяют использовать красный шлам в качестве компонента для получения адсорбентов и катализаторов [56, 116, 162]. Отмечается, что присутствие оксида железа в КШ позволяет рассматривать его как компонент для изготовления красок и пигментов [88, 121]. Согласно фазово-минералогическому составу нахождение в бокситовом остатке достаточно большого количества гематита (до 70%) также делает его перспективным сырьем для изготовления строительных смесей и изделий [83, 126, 138, 169]. А присутствие оксидов железа, калия и кальция позволяет КШ использовать для получения композиционных смесей сельскохозяйственного и агротехнического назначения [54, 69, 71, 91, 154, 162].

1.4.3.1 Катализаторы и адсорбенты-коагулянты

Катализаторы применяются во многих отраслях промышленности в качестве веществ ускоряющих и облегчающих протекание химических реакций для более эффективного использования сырья. Одним из требований к современным катализаторам относится их не высокая стоимость в связи с чем наблюдается интерес к их разработке на основе отходов производств, среди которых красный шлам, благодаря наличию оксида железа, является перспективным материалом.

Известно исследование, в котором бокситовый остаток был использован в качестве катализатора для очищения от хлоросодержащей органики [163 - 166]. Согласно результатам исследования доказана возможность применения красного шлама в реакции каталитического гидрохлорирования, а также выявлено, что отход обладает достаточно хорошей активностью, которая благоприятно влияет на увеличение конверсии тетрахлорэтилена. Недостатком предложенного способа является необходимость увеличения стабильности отхода за счет

активации кислым раствором (HCl или смесью $\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$) с последующим осаждением аммиаком и прокаливанием при 500°C , что увеличивает энергозатраты и усложняет технологию производства таких катализаторов. В работе ученых из Украины рассмотрен процесс науглероживания железа CO -содержащими газами, в котором в качестве катализаторов для успешного протекания реакции предлагается применение оксида железа (III) и красного шлама [28]. Отмечено, что количество выделяемого углерода на образцах красного шлама практически такое же, как при использовании в качестве катализатора Fe_2O_3 . Еще одним обоснованием возможности применения бокситовых остатков является практически идентичный относительно использования катализаторов на основе оксида железа (III) температурный интервал протекания реакции для образования карбидов. Известен метод, в котором для протекания процесса гидрокрекинга применяется суспензионный катализатор в виде красного шлама [50]. Предложенный способ направлен на упрощение процесса и уменьшения затрат на материалы. Исследователи из химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева предложили метод переработки КШ для получения катализатора типа Фентона, предназначенного для окислительной деструкции красителей в сточных водах [63]. В научной работе ученых из Турции было предложено смешение красного шлама с отработанными минеральным маслом и пластиковым отходом, и промышленными катализаторами гидрокрекинга и гидроочистки [141]. Результаты показали, что байровский отход обладает хорошей активностью по отношению к гидрогенизации или крекингу при гидроочистке отработанного минерального масла. Недостатками является увеличение выхода газов при протекании процесса, а также увеличение выделения парафиновых соединений. Применение красного шлама, как продукта, позволяющего произвести очистку от загрязняющих веществ, было изучено австралийскими исследователями. Согласно результатам работы наблюдается высокая устойчивость к вымыванию компонента катализатора после активации красного шлама гидроксидом аммония. К основным недостаткам всех методов обработки бокситового остатка для дальнейшего получения катализаторов на его основе можно отнести присутствие оксидов натрия и кальция в составе, которые отрицательно сказываются на готовом продукте после спекания.

Еще одним перспективным направлением использования красного шлама как сырья является его включение в состав адсорбентов-коагулянтов. Количество промышленных отходов с каждым годом растет в связи с чем наблюдается увеличение количества загрязняющих веществ в подземных и сточных водах и в почвах. Среди известных загрязнителей наиболее вредными и опасными для людей, флоры и фауны являются анионы и катионы тяжелых металлов. Чаще всего для очистки от тяжелых металлов и примесей используется активированный уголь, но для производства адсорбентов на его основе требуются

значительные затраты [203], в связи с чем появляется необходимость поиска новых материалов для изготовления изделий, способных к поглощению загрязняющих веществ.

Известны исследования по снижению содержания фосфатов в воде [40, 124]. Например, в работе ученых из Болгарии было предложено использовать, обработанный концентрированной серной кислотой красный шлам для удаления фосфатов и водных растворов ортофосфата калия и триполифосфата натрия [124]. Установлена высокая адсорбционная способность у бокситового остатка после кислотной обработки относительно использования отхода без обработки. Также зафиксировано, что применение предложенного способа позволит снизить количество содержания фосфатов на 80-90% при комнатной температуре. В другом исследовании предлагается красный шлам использовать для очистки щелочных сточных вод [40]. В работе КШ обрабатывается соляной и серной кислотой, фильтруется, повторно обрабатывается серной кислотой до получения ее концентрации в отходе 20-50% от общего веса, выдерживается в течении 10-20 часов с последующим отделением полученного осадка. Отмечено, что предложенным методом возможно снизить почти в два раза количество содержания щелочи в щелочных сточных водах, в восемь раз количество содержания взвешенных частиц и уменьшить значение водородного показателя до 7,1. К недостаткам способа относится многостадийность процесса и введение большого количества кислот для подготовки красного шлама.

Благодаря сильным основным свойствам и высокому значению водородного показателя бокситового остатка, КШ может быть использован в качестве адсорбента для поверхностного осаждения и адсорбции тяжелых металлов [49, 184, 203]. Известна работа, в которой проводили исследование по адсорбции тяжелых металлов (Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+}) с помощью красного шлама предварительного обработанного соляной кислотой и красного шлама без обработки [184]. Согласно результатам при использовании красного шлама в необработанном виде наблюдается высокое процентное извлечение тяжелых металлов из сточных вод и составляет 80, 75 и 57% для Pb, Cd и Zn, соответственно. Также отмечено, что предварительная обработка бокситового остатка соляной кислотой снижает способность отхода адсорбировать тяжелые металлы на 30% из-за частичного растворения канкринита или других соединений цеолитового типа. В еще одном способе приведено описание получения и применения адсорбента-коагулянта на основе бокситового остатка для удаления тяжелых металлов концентрацией, не превышающей 50 г/м^3 [49]. Применение метода позволяет уменьшить концентрацию Al, Fe, Zn и Ni почти в 10 раз, а также сократить временные затраты на очистку воды до 20-30 минут. В качестве недостатка выделяется необходимость применения оксида или гидроксида алюминия для увеличения адсорбционной способности красного шлама, что ведет к удорожанию готового продукта.

Применение красного шлама для поглощения органики из воды является еще одной областью исследования адсорбирующих свойств отхода [111, 203, 213]. Известна работа по удалению фенола, согласно которой благодаря использованию бокситового остатка удалось удалить до 94-97% органического соединения [111]. Еще одним примером успешного применения адсорбента на основе красного шлама является исследование по извлечению неорганического и органического фосфора [213]. В работе приведено подробное описание влияния значения водородного показателя и ионной силы на степень удаления компонентов, а также описан механизм протекания адсорбции материала, в состав которого входит бокситовый остаток. Установлено, что использование такого адсорбента позволит удалить от 84,5 до 100% неорганического и органического фосфора.

1.4.3.2 Пигменты и краски

Еще с глубокой древности красители присутствовали в быту человека. Раньше цветные пигменты получали из растительного или животного сырья, что было дорогостоящим и трудозатратным процессом, но с течением времени качество и количество производимых красителей перестали удовлетворять требуемым запросам предприятий. В связи с возникшей проблемой начались поиски альтернативных источников для получения высококачественных красителей в заводских масштабах. В качестве одного из решения было предложено использовать различные промышленные отходы для производства пигментов. Таким образом были рассмотрены сталелитейные отходы, кожевенные шламы, отходы при анодировании алюминия, отходы хромоникелевого покрытия, мраморная пыль, красный шлам и др. [88].

Использование бокситового остатка как пигмента и красителя является перспективным направлением и было исследовано во многих работах [39, 47, 87, 88, 208]. Известна работа, в которой КШ был применен для окрашивания фарфора, фаянса, кафеля и глазурей [209]. Согласно результатам работы различные процентные содержания отхода после прокали (500 °С) позволяли получать кремовый, бежевый, желтый, горчичный, зеленый, красный, коричневый и черный цвет у готового изделия. В исследовании ученых из Португалии описывается процесс получения черных и коричневых пигментов при смешении красного и гальванического шламов [89]. Отмечается, что полученные красители также обладают хорошими прочностными характеристиками и термостойкостью. В качестве основного недостатка способа выделяются большие энергозатраты для получения пигментов, а именно использование высоких температур (1200 °С) для успешного протекания процесса. Известен способ, в котором из красного шлама получают краситель чисто красного цвета [39]. Согласно методу, получение пигмента происходит при прокалке отобранной фракции отхода (до 0,02 мм) в диапазоне температур 290-850°С. В качестве недостатка выделяется невозможность

получения антикоррозионного красителя из-за отсутствия фосфатов в готовом продукте. Исследователями с Урала предложен способ получения черного железистоокисного пигмента из бокситового остатка [47]. Для достижения результата необходимо было отобрать частицы КШ по фракциям от 0,02 до 0,045 мм и далее осуществить прокаливание при температуре 500-1000°C в контролируемой атмосфере с недостатком кислорода. Отмечено, что отрицательными факторами метода являются необходимость разделять отход несколько раз по фракциям, проводить прокалку фракций автономно и вводить дополнительные затраты на создание газовой среды с недостатком кислорода.

1.4.3.3 Удобрения и структураторы почв

В XXI веке рекультивация нарушенных земель для промышленных предприятий является обязательным комплексом мер согласно установленным правилам п.5. ст. 13 Земельного кодекса РФ. В последнее время все чаще промышленные отходы рассматриваются на предмет возможности их использования в качестве удобрений, способных снизить высокие концентрации металлов и/или металлоидов и стабилизировать водородный показатель почв [144].

Красный шлам является перспективным сырьем для разработки на его основе композиций для восстановления нарушенных земель за счет высокой удельной поверхности частиц, способной к хорошей сорбции загрязняющих веществ, а также высокой щелочности отхода, которая благоприятно влияет на нейтрализацию кислых грунтов [50, 100, 107, 114]. Помимо использования бокситового остатка для рекультивации земель многообещающим направлением является разработка удобрений на его основе для увеличения количества возвращенных семян кормовых и сельскохозяйственных культур и их качества, а также обогащение «бедных» или загрязненных почв полезными элементами [71, 100, 102, 103, 192, 197].

Среди исследований по удалению различных элементов из почв известна работа исследователей из Венгрии, задачей которых было провести оценку эффективности использования красного шлама для стабилизации почв [101]. Согласно полученным результатам при вводе в грунт 5 % бокситового остатка возможно снизить на 57% содержание Cd и на 87% содержание Zn. Также отмечается, что добавка в землю в виде КШ не привела к увеличению токсичности почв и не оказала негативного воздействия на растения и почвенные микробы. К недостаткам метода можно отнести малый процент использования бокситового остатка и невозможность полного удаления нежелательных для грунтов элементов, а также увеличение концентрации содержания As, Cr и V. Известен метод, в котором красный шлам был использован для сорбции Zn, Pb, Ni, Cd и Cu при возвращении овсяницы красной [108].

Предложенный способ позволяет при внесении 5% красного шлама в грунт снизить концентрации Zn, Cd, Pb, Cu и Ni в экстрагируемой форме на 73,5%, 49%, 97%, 60% и 60%, соответственно. Отмечается, что добавление бокситового остатка позволило увеличить pH почвы и восстановить растительность на загрязненном участке земли. К недостаткам исследования относится невозможность полного удаления содержания тяжелых металлов, а также малый процент задействования бокситового остатка.

В работе исследователей из Китая и Новой Зеландии предлагается использовать красный шлам в составе удобрений, позволяющих снизить количество содержания кадмия в почве, предназначенной для выращивания сельскохозяйственных культур [102]. Согласно результатам исследования, отмечается, что введение уже 1 % бокситового остатка в загрязненный кадмием грунт, способствует увеличению биомассы на 64,8% и уменьшению количества содержания кадмия в земле. Недостатком технологии является увеличение концентрации Cd в составе растений, а именно китайской капусты, и использование незначительного количества КШ. Известна работа австралийских ученых, в которой описано воздействие почвенного удобрения на основе красного и гравийного шламов на грунты и растения в течении пяти лет [103]. Отмечается, что введение в почву смеси из КШ и гравийного шлама благоприятно влияет на водородный показатель земли, увеличивая его с 4,9 до 6,5, и на содержание Zn, Pb и Cd уменьшая концентрацию на 92-99% за 5 лет. Для фиксации влияния предложенного удобрения на растения были использованы зерна ячменя. Согласно результатам, в первый год наблюдается незначительное увеличение концентрации содержания кадмия в растениях (далее изменений не обнаружено), а содержание свинца и цинка наоборот заметно снизилось на 67% и 50% (зафиксирована ежегодная тенденция уменьшения количества Pb и Zn). К недостаткам применения удобрения можно отнести ограничение по времени сбора урожая и неудовлетворительные результаты снижения содержания свинца, цинка и кадмия на глубине 30-60 см. Было проведено исследование, в котором красный шлам предложено использовать в качестве мелиоранта для песчаных или кислых почв с дефицитом микроэлементов [100]. Отмечено, что введение до 20% КШ оказывает благоприятное влияние на активность и разнообразие почвенной флоры, которая обеспечивает качество возвращенных культур. К недостаткам можно отнести ухудшение микрофлоры в грунтах при добавлении более 20% бокситового остатка. В еще одной работе было предложено применение красного шлама в качестве альтернативы суперфосфату, удерживающего фосфор в почве [192]. Метод предполагает внесение фосфора в КШ в отношении 1:400-500. Согласно полученным результатам, введение 20 т бокситового остатка на гектар земли способствовало в год внесения отхода и через год после внесения отхода увеличению урожайности вдвое относительно необработанной площади. Отмечено, что красный шлам повышает pH среду почвы, что также

влияет на количество и качество выращенной продукции. Известно исследование, где КШ использовался в качестве мелиоранта для кислых песчаных почв в восточной Венгрии [197]. В экспериментальной части работы были проведены биологические и экотоксикологические измерения с последующим анализом влияния разных концентраций бокситового остатка (от 0 до 50%) на грунты. Результаты показали, что внесение красного шлама в соотношении к исследуемым грунтам, как 1:20 благоприятно влияет на восстановление водородного показателя кислых почв с сопутствующим улучшением текстуры, а также увеличивает водоудерживающую способность земли. Еще одним положительным фактором является повышение содержания карбоната кальция в грунтах при добавлении КШ, который широко используется в сельском хозяйстве для удобрения бесплодной почвы. К недостаткам предложенного метода использования бокситового остатка в качестве мелиоранта относится увеличение предельно-допустимой концентрации As, Cr и Ni при введении более 5% отхода и увеличение в 100 раз уровня содержания Na. В работе исследователей из Азербайджана предлагается использование бокситового остатка для культивирования семян ячменя [71]. Для установления оптимальных соотношений КШ/грунт, красный шлам смешивали в следующих пропорциях 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 10/90, 5/95 и 1/100. Отмечено, что наилучший результат относительно числа проросших семян и длины ростков был достигнут при концентрации КШ в земле 5-10%. К недостаткам способа можно отнести увеличение токсичности при введении большего количества бокситового остатка.

1.4.3.4 Строительные материалы

Строительная отрасль является одной из ключевых отраслей как для экономики в России, так и для мировой экономики. Строительный комплекс включает в себя помимо осуществления работ по исполнению возведения сооружений также разработку и производство строительных материалов. С увеличением количества производимых изделий для строительства, наблюдается и повышение интереса к внедрению в составы композиций альтернативных составляющих, например, отходов производств. Среди промышленных отходов к числу самых востребованных можно отнести шлаки металлургических производств, за счет их химического состава и количества образования. В химическом составе многих металлургических отходов присутствуют такие компоненты, как оксиды кремния и кальция, которые необходимы для получения прочных материалов, а также оксиды различных металлов, например, железа, алюминия, титана и пр., которые благоприятно влияют на улучшение физико-механических свойств готовых продуктов. Красный шлам, как один из самых значительных по количеству образования и накопления шлаков, всегда привлекал внимание исследователей с позиции его использования в строительной промышленности.

Подтверждением этого довода является проведенный анализ по числу зарегистрированных российских патентов (около 700) по способам переработки и утилизации бокситового остатка (рисунок 1.9).



Рисунок 1.9 - Состояние тематик исследований по способам утилизации и переработки красных шламов

Согласно представленной диаграмме на предмет возможности использования красного шлама как составляющего для изготовления строительных материалов проведено большое количество исследований и предложено много способов. Значительное количество работ о методах переработки КШ представлены в зарубежных журналах, опубликованных в международной базе данных научной литературы Scopus.

Среди основных исследований по разработке строительных изделий, в состав которых входит шлам, известны работы по использованию отхода для изготовления цемента и бетонов, кирпичей, геополимеров, грунтовых материалов, материалов для дорожного строительства, керамики и стеклокермики [6, 97, 110, 114, 135, 146, 187, 190].

Цементы и бетоны. По применению КШ в качестве добавки к цементам было проведено большое количество исследований начиная с 1936 года [193]. Отмечается, что включение бокситового остатка может благоприятно сказываться на улучшение таких характеристик как, скорость схватывания и прочность готового изделия, а также на способности твердения во влажных условиях [146]. Известна работа, в которой красный шлам применялся в качестве компонента для изготовления специальных цементов [187]. Для установления возможности использования отхода как добавки были изготовлены и проанализированы 3 вида цементных смесей, а именно алюмоферрит-белит на основе извести, КШ и золы-унос, алюмоферрит-феррит-алюминат на основе извести, КШ и боксита и сульфалюминат -алюмоферрит-феррит на основе извести, КШ, боксита и гипса. Отмечено, что при включении в состав композиции до 35% КШ способствовало получению цементов и изделий из них сопоставимых, по результатам прочностных испытаний, с традиционными

портландцементами и бетонами. Также в работе указано, что введение в технологию процесса температурной обработки при изготовлении изделия способствует значительному увеличению прочности. Проведены многочисленные исследования на установление взаимосвязи между количеством добавленного КШ или заменённого компонента на КШ и физико-механическими характеристиками [148, 159, 186]. Так, например, в работе ученых из Бразилии и Португалии было установлено, что любое количество введённого красного шлама не значительно влияет на пластическую вязкость цементной смеси, как и не влияет на существенное замедление скорости протекания процесса гидратации. Но от процентного содержания бокситового остатка в композиции, до затворения водой, зависит водопоглощение смеси, степень текучести пасты и прочностные свойства готовых изделий. Отмечено, что введение не более 20% КШ допустимо без существенного влияния на физико-механические характеристики бетонов, но увеличение количества добавляемого отхода ведет к разупрочнению строительных материалов [186]. В еще одном исследовании были рассмотрены характеристики цементной пасты при включении красного шлама после прокалки в ее состав. Согласно отраженным в работе результатам, наилучшие показатели прочности на сжатие, водопоглощения и пуцоланновых свойств были получены у образцов с содержанием предварительно прокаленного бокситового остатка при температуре 600°C в количестве 5% от общей массы [148]. В работе иранских ученых была исследована зависимость прочности на сжатие, растяжение и изгиб, а также модуля упругости и водопоглощения от концентрации КШ. В работе установлено, что при содержании 25% бокситового остатка наблюдается снижение прочности на растяжение, сжатие, изгиб и модуля упругости готового изделия почти на 29,5%, 35%, 28,4% и 25%, соответственно [159]. Известно исследование, в котором были разработаны и испытаны специальные щелочно-активированные цементные составы с значительным содержанием в составе красного шлама (до 80% от общей массы смеси) [125]. В качестве компонентов композиции были задействованы КШ, низкоосновные алюмосиликатные соединения со стеклофазой (доменный шлак) и добавки, выбранные из высокоосновных кальцийсодержащих цементов с кристаллической структурой (портландцемент). Установлено, что при содержании до 80% бокситового остатка в предложенном варианте смеси возможно получить высокие прочностные характеристики цемента и готовых образцов, а именно 60 МПа и 70 МПа, соответственно. Известен способ, в котором цементный клинкер получают посредством предварительной сушки всех составляющих, измельчения белитового и бокситового шламов и карбонатного компонента, смешения ингредиентов с последующим их обжигом [1]. Согласно результатам предложенного метода полученное цементное тесто имеет более длительный срок хранения, относительно традиционных составов, что расширяет область применения. К недостатку способа можно

отнести высокие энергозатраты, которые присутствуют на этапе сушки компонентов с целью снижения гидравлической активности.

Кирпичи. Исследователями из Китая был предложен метод использования отсепарированного красного шлама и гашеной извести для получения кирпичной продукции [175]. В описании технологии получения такого строительного материала предложено предварительно восстановить из красного шлама железо за счет применения температурной обработки отхода с последующей магнитной сепарацией, а затем перемешать оставшуюся часть бокситового остатка и гашеную известь, заформовать и оставить смесь на 24 часа при температуре 80°C отверждаться. Установлено, что применение способа позволяет получить кирпич с прочностью около 24 МПа при содержании отхода в изделии 87 % от общей массы. К недостаткам метода можно отнести многоэтапное получение строительной продукции и большие энергозатраты, что ведет к удорожанию готового изделия. В еще одном способе получен керамический кирпич на основе красного шлама [135]. Для получения изделия была использована предварительно высушенная при 105°C в течение 2 ч и измельченная до фракции 80 мкм сухая смесь из красного шлама и диоксида кремния. Далее композиция затворялась водой с последующим формованием в ёмкость размером 40 × 40 × 40 мм и спекалась при температуре 1125°C. После проведения испытаний на физико-механические свойства и определения минерального состава и микроструктуры готового продукта было установлено, что предложенный метод позволяет получить изделие с хорошими характеристиками, а именно, прочностью на сжатие 22,69 МПа, насыпной плотностью 1,68 г/см³, общей пористостью 47,12%, линейной усадкой 7,29%. К недостаткам предложенного способа можно отнести низкую влагостойкость материала, что является ограничением для повсеместного применения. Известно исследование ученых из Омска, в котором предлагается использовать бокситовый остаток в качестве высокодисперсного вяжущего для получения силикатного кирпича [31]. Согласно описанному способу, предлагается смешение красного шлама с песком и известью в процентном соотношении 18,8%, 72,6% и 5% от общей массы с последующим формованием и обжигом. В приведенных результатах исследования сообщается о более высоких прочностных свойствах силикатного кирпича на основе КШ относительно изделий на основе традиционных составов.

Геополимеры. Известна работа, в которой была изучена возможность использования бокситового остатка в составе геополимеров, а также изучены механические и микроструктурные свойства полученных изделий [114]. Для получения геополимера были использованы бокситовый остаток и летучая зола в соотношении 50:50 с добавлением реагента для увеличения прочности готового продукта. Согласно результатам, предложенный способ позволяет получить композиционный материал с прочностью на сжатие 15,2 МПа без

применения дополнительной термообработки. К недостаткам метода относится введение в смесь реагента в виде гидроксида натрия, который способствует увеличению значения водородного показателя изделия и, как следствие, разупрочнению геополимера и повышению рисков нанесения вреда окружающей среде в случае разрушения изделия. Еще одним примером успешного использования бокситового остатка в составе геополимеров является работа ученых из Китая [131]. В своем исследовании они рассматривают гидратационные характеристики таких материалов (с помощью методов рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием), долговечность изделий на основании результатов применения цикла замораживания-оттаивания, а также прочностные свойства на сжатие. Установлено, что при включении около 70% КШ в состав готовых изделий возможно получить хорошие значения прочности на сжатие, а именно 12,75 МПа, а согласно данным по испытаниям на долговечность композиции и на определение гидратационных характеристик отмечено, что предложенный метод позволяет изготовить геополимер соответствующий показателям кирпичей на основе летучей золы. Еще одним подтверждением возможности использовать красный шлам для изготовления высокотехнологичных бетонных композитов является метод получения безобжиговых монолитов [53]. В патенте описаны используемые материалы и их влияние на конечные свойства готового продукта, технология получения изделия, а также результаты физико-механических испытаний опытных образцов.

Грунтовые материалы и материалы для дорожного строительства. Для увеличения прочности слабых грунтов используются разного типа стабилизаторы чаще всего в виде цемента и/или извести. Основная проблема повсеместного их применения - значительные экономические затраты, в связи с чем появилась потребность в поиске альтернативных материалов. В качестве одного варианта для решения поставленной проблемы было предложено использовать красный шлам в качестве стабилизатора для слабых грунтов [180, 190]. В работе исследователей из Индии предлагается повысить прочность экспансивных грунтов для дальнейшего возведения дорожных слоев путем введения в почву стабилизированного известью бокситового остатка [190]. Согласно результатам проведенных испытаний отмечено, что добавление в землю 30% предварительно обработанного красного шлама способствует значительному уплотнению покрова, что способствует увеличению прочностных характеристик при постоянной нагрузке. Недостатком предложенного способа наблюдается значительное ухудшение когезии при введении большего количества КШ. В другом исследовании в качестве грунта-подушки для упрочнения почвы перед строительными работами предлагается использовать красный шлам, обработанный золой и измельченным доломитом [180]. Установлено, что при приведении к одинаковым пропорциям высоты укладываемой грунта-подушки из композиции к высоте грунта способствует снижению степени

набухания и повышает прочность земли, за счет увеличения количества содержания СаО в смеси. Еще одним перспективным направлением использования бокситового остатка является его включение в состав материалов, предназначенных для возведения дорожного покрытия [92, 97, 134, 156, 157, 215]. Известно исследование, в котором предложено для строительного раствора, предназначенного для изготовления плит, задействовать красный шлам либо в качестве добавки к цементной смеси, либо в качестве частичного заменителя портландцемента [97]. Отмечено, что при добавлении предварительно обработанного при высоких температурах (800°С) бокситового остатка готовые дорожные изделия имеют более высокие прочностные характеристики относительно традиционных материалов. Установлено, что введение КШ способствует уплотнению смеси и уменьшению пористости. К недостаткам предложенного метода можно отнести более высокие значения водопоглощения в образцах с содержанием красного шлама в составе. В работе специалистов из Китая было проведено исследование о возможности использования красного шлама для получения экологически чистого дорожного материала с хорошими физико-механическими характеристиками [156]. Для приготовления смеси было предложено использовать КШ, заполнитель, летучую золу дымовых газов, добавку на основе СаО и портландцемент марки М-500. В ходе работы были исследованы механические свойства, характеристики гидратации и экологичность материала основания дороги на основе бокситового остатка. Отмечено, что на значение прочности строительных материалов на основе красного шлама влияет процентное содержания отхода и время затвердевания готового изделия. Установлено, что включение до 23% бокситового остатка в состав смеси способствует получению достаточно прочного материала. Также отмечено, что дорожные материалы обладают хорошей влагостойкостью за счет щелочной среды, способствующей образованию большего количества продуктов гидратации. Еще одним положительным аспектом применения КШ в предложенном составе является фиксация натрия и тяжелых металлов в матрице материала дорожного основания.

В последние годы внимание исследователей привлекло использование красного шлама для производства асфальтовых смесей. Были проведены исследования на предмет возможности использования КШ в качестве модифицирующего агента для улучшения свойств битумных смесей. После включения отхода улучшились: температурная чувствительность, термостабильность и устойчивость к деформации модифицированного вяжущего [134, 215]. Также были исследованы реологические и гравитационные свойства асфальтовых растворов и пористых смесей с добавлением КШ. Результаты показали, что пористый асфальт с красным шламом в качестве наполнителя обладает улучшенными характеристиками по устойчивости к сгребанию и колееобразованию [92, 157].

Керамика и стеклокерамика. Еще одной областью применения красного шлама является получение керамики и стеклокерамики на его основе [46, 110, 169, 210]. В работе ученых из Испании предлагается использовать бокситовый остаток и глину в соотношении 1:1 для изготовления керамических материалов [169]. Отмечено, что добавление КШ в состав смеси благоприятно сказывается на прочности на сжатие готового изделия, увеличивая ее на 25%. Также наблюдается уменьшение пористости готового изделия. В качестве недостатка можно отметить достаточно высокий процент водопоглощения, что делает материал более хрупким после нескольких циклов замораживания-оттаивания. Известен способ, в котором для увеличения прочности керамического изделия, предлагается использовать смесь КШ и глины в процентном соотношении 8-12% и 76-80%, соответственно, с добавлением измельченных отходов в виде брака кирпича и стекловолокон [46]. Отмечено, что прочность на сжатие таких композиций была увеличена до ~15 МПа. Известно исследование, в котором красный шлам использовался для получения стеклокерамических пен [110]. Для приготовления состава были использованы следующие составляющие: бокситовый остаток, зола-унос и добавка вспенивающего агента в виде CaCO_3 . Отмечено, что самым оптимальным соотношением КШ:зола-унос является 40:60, так как при таких пропорциях возможно получить достаточную прочность на сжатие таких изделий (0,33-2,74 МПа). В еще одной работе изучена возможность применения бокситового остатка для изготовления стекла и стеклокерамики [210]. Согласно результатам исследования нахождение в составляющих CaO , SiO_2 и Al_2O_3 позволяет получать изделия надлежащего качества, при этом использование предложенных компонентов способствует уменьшению стоимости готового продукта за счет снижения затрат на сырье.

1.4.4 Методы нейтрализации красного шлама

Высокое значение водородного показателя бокситового остатка является определяющим фактором, делающим переработку и утилизацию отхода трудным технологическим процессом. Высокий уровень pH обусловлен присутствием в составе красных шламов остаточных сильных оснований, а именно частично растворимых гидроксидов металлов. Как было описано ранее, проникновение КШ за пределы шламоотвала негативно сказывается на окружающей среде, что является еще одной причиной поисков способов уменьшения щелочности отхода. Снижение водородного показателя хотя бы до 9 уже делает бокситовый остаток более безопасным как для хранения, так и для непосредственного использования его в качестве полезного сырья.

Существует несколько способов уменьшения pH среды красного шлама, самыми распространенными из которых являются нейтрализация морской водой, углекислым газом и кислотой [82].

1.4.4.1 Нейтрализация морской водой

Впервые метод был применен на глиноземном заводе в Квинсленде (Австралия), но с изначальной целью использования морской воды в качестве транспортной жидкости, заменяющей пресную воду [9]. В процессе выяснилось, что морская вода благоприятно влияет на снижение щелочности отхода и в последствии ее применение стало одним из способов нейтрализации КШ. Такое воздействие обусловлено высокой буферностью воды (т.е. способность сохранять изначальный рН жидкости) и способностью преобразовать сильно едкие, растворимые гидроксидные соединения в менее едкие, нерастворимые слабощелочные твердые соединения [149, 174]. Образование осадков происходит, например, при взаимодействии свободных ионов кальция и магния морской воды с гидроокислами, карбонатами и алюминатами красного шлама. Также после нейтрализации наблюдается увеличение скорости осаждения мелких частиц бокситового остатка.

Были проведены исследования на загрязнение морской воды щелочными ионами и концентрированными токсичными элементами после смешения с красным шламом. Согласно результатам исследования вода, выделенная после нейтрализации бокситового остатка, имеет вполне сопоставимые концентрации элементов относительно среднемировых значений морской воды. В качестве еще одного положительного аспекта отмечено отсутствие изменений по количеству содержания микроэлементов в почвенных отложениях вокруг зоны выброса, в связи с чем грунты считаются не загрязненными [149].

Было проведено исследование на возможность увеличения степени снижения содержания щелочи в красном шламе [132]. Отмечено, что при добавлении 5 % гипса в морскую воду перед нейтрализации бокситового остатка, уменьшается водородный показатель КШ до $\text{pH}=8,9$, а концентрация содержания натрия - до 38%.

Успешным применением метода морской нейтрализации отмечена компания Queensland Unlimited Alumina (QAL). Предприятие для снижения водородного показателя отхода применяет комплекс мероприятий в виде обработки КШ морской водой, сгущение суспензии с помощью добавления флокулянта и с последующим отделением осадков в очистной установке [82]. При отделении в очистителе в нижнем сливе находится нейтрализованный красный шлам, а в верхнем морская вода с дефицитом магния, которая после подает в реактор для нейтрализации с целью восполнения элементов (рисунок 1.10) [185].

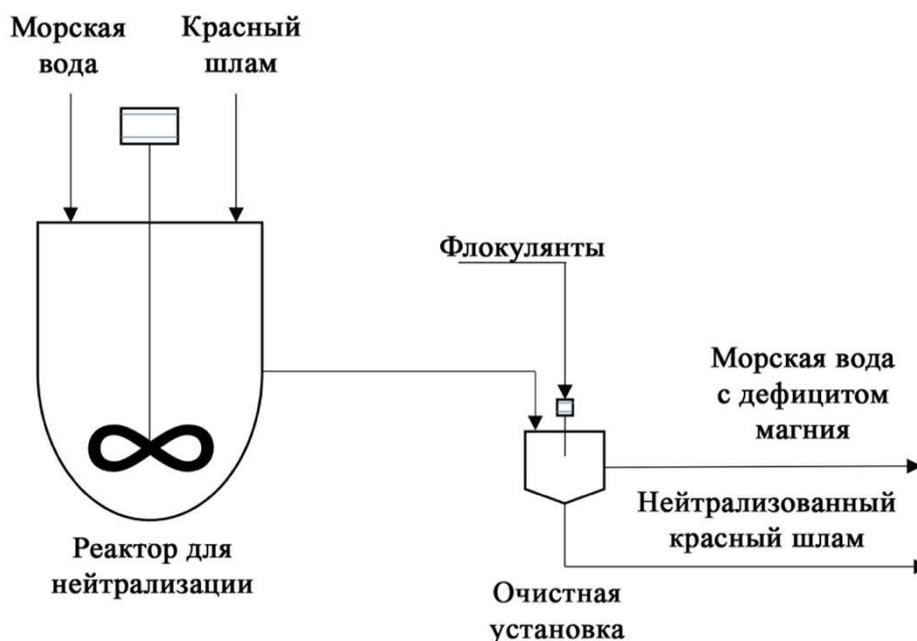


Рисунок 1.10 - Схема технологического процесса нейтрализации морской воды на QAL [82]

Применение способа нейтрализации морской водой имеет основные преимущества относительно других методов - малые финансовые и энергетические затраты на его осуществление. Также отмечается, что отработанная морская вода имеет удовлетворительное качество согласно нормативными требованиями, а нейтрализованный красный шлам становится более безопасным, как для хранения в отстойниках, так и для использования в качестве полезного сырья. Тем не менее такой метод не может найти широкого применения, так как для обработки таким способом глиноземный завод и/или шламохранилище должны быть расположены вблизи моря или океана.

1.4.4.2 Нейтрализация углекислым газом

Альтернативой методу обработки КШ морской водой является проведение реакции нейтрализации с помощью углекислого газа. Как известно CO_2 относится к кислотным оксидам, который при реакции с щелочами образует соли со средним значением водородного показателя 7. Таким образом, углекислый газ может потенциально выступать в роли окисляющего реагента в реакции с бокситовым остатком.

Известно, что на любом глиноземном заводе происходит образование и выделение огромного количества углекислого газа. В этой связи было проведено несколько исследований на предмет возможности использования CO_2 для нейтрализации щелочности КШ и исследование возникающих изменений при протекании этого процесса [178].

На 5-ом международном симпозиуме в честь профессора Яна М. Ричи был представлен доклад, в котором рассмотрен процесс нейтрализации щелочности бокситового остатка углекислым газом [189]. Согласно описанным наблюдениям, CO_2 при введении в красный шлам

реагирует с трехкальциевым алюминатом (ТКА). При растворении этого компонента, раскрываются анионы OH , которые позволяют высвободить щелочь из КШ. Также отмечено, что значение водородного показателя отхода увеличивается при повторном добавлении CO_2 .

На другой ежегодной конференции SME (Society for Mining, Metallurgy & Expoloration) исследователи из Мичигана представили доклад о нейтрализации красного шлама механическим способом на экспериментальной установке [81]. Согласно результатам, при смешении КШ с водой в пропорции 1:1 и при постоянной подаче углекислого газа в ёмкость возможно достичь снижение водородного показателя отхода до 7. Также отмечено, что при прекращении подачи CO_2 в камеру, наблюдается повышение щелочности бокситового остатка в течении 15 часов до 8, а в после 7 дней до 10 (рисунки 1.11, 1.12)

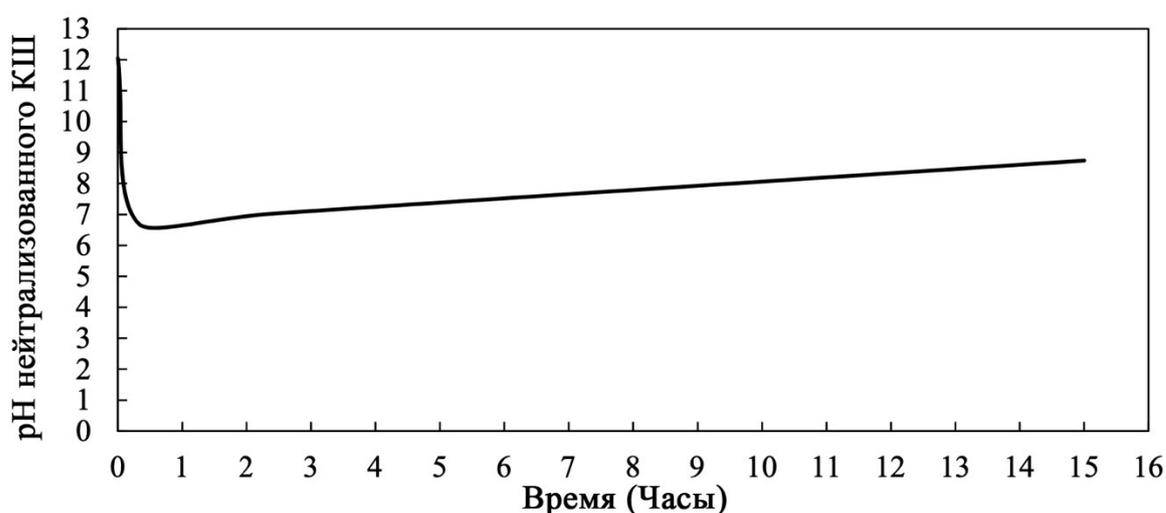


Рисунок 1.11 - Изменение pH нейтрализованного CO_2 красного шлама в течение 15 часов [82]

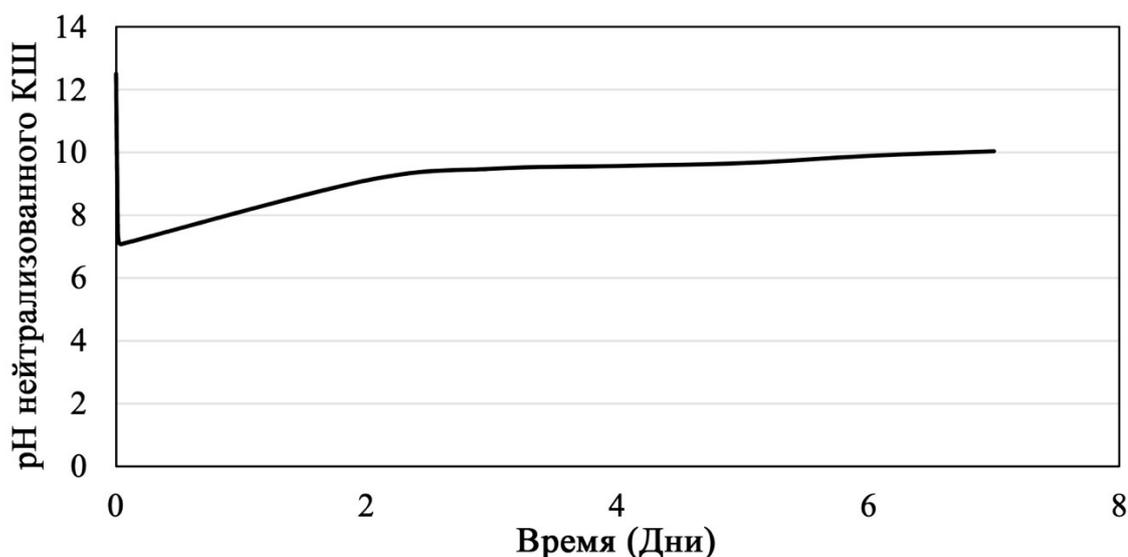


Рисунок 1.12 - Изменение pH нейтрализованного CO_2 красного шлама в течение 7 дней [82]

В научно-исследовательском институте перспективных материалов и процессов в Индии была изучена взаимосвязь между размерами частиц красного шлама и количеством поглощенного углекислого газа [208]. Отмечено, что наибольшей сорбцией обладают частицы, средний размер которых около 30 мкм.

К основным преимуществам метода нейтрализации щелочности красного шлама углекислым газом можно отнести низкую себестоимость процесса, так как возможно использовать образующийся CO_2 на различных этапах при получении глинозема из руды, и возможность обработать таким способом большое количество отхода, что существенно снижает риски загрязнения окружающей среды. Но, не смотря на положительные аспекты, существует основной недостаток, заключающийся в нестабильности значения водородного показателя бокситового остатка при прекращении подачи углекислого газа.

1.4.4.3 Нейтрализация кислотой или компонентом с $\text{pH} < 7$

Еще одним способом снижения водородного показателя бокситового остатка является введение в отход кислоты или компонента pH которого ниже 7. Такими составляющими могут являться минеральные и органические кислоты, кислые гудроны, кислые шахтные отходы и другие материалы повышенной кислотности, среди которых многообещающими и перспективными являются торф, а также кислые смолы и полимеры [42, 45, 52, 153, 202, 205].

Кислотная обработка красного шлама влияет на изменение таких физико-химических свойств, как адсорбирующие свойства, удельная поверхность, растворимость компонентов и др., процесс протекания которых более подробно описан в разделах выше. Было установлено, что использование минеральных кислот позволяет частично удалить из КШ свободную, адсорбированную и химическую щелочь, а также изменить химический и фазовый состав отхода. Отмечается, что обработка бокситового остатка серной кислотой концентрацией 0,250 моль/л позволяет снизить водородный показатель с 10,3 до 8,2, а добавление соляной кислоты концентрацией 0,500 моль/л способствует уменьшению pH с 10,3 до 7,9. Также наблюдается снижение содержания в составе отхода Na и K при обработке H_2SO_4 и HCl в 2,6 и 3,6 раз соответственно [123]. К недостаткам использования неорганических кислот можно отнести снижение степени извлечения полезных компонентов таких как: железо, алюминий, титан и РЗМ, а также необходимость регулировать концентрацию кислоты [123, 202]. При проведении испытаний на эффективность снижения водородного показателя органическими кислотами было установлено, что, например, применение лимонной кислоты и щавелевой кислоты способствует снижению щелочности отхода с 11,5 до 8,5 и 6,6, соответственно [153]. В работе исследователей из Индии было изучено влияние концентрации вводимой кислоты на эффективность нейтрализации отхода, где отмечено, что повышение концентрации кислоты

благоприятно сказывается на уменьшение рН КШ. В качестве отрицательных факторов наблюдается увеличение значения водородного показателя бокситового остатка на 1-2 единицы с течением времени.

Помимо использования кислот, снижение рН отхода возможно достичь путем добавления кислых компонентов [52, 205]. В качестве примера можно привести приготовление смеси из щелочного красного шлама и кислого гудрона [52]. При смешении указанных компонентов в соотношении гудрон/КШ как 1:1-1,5 наблюдается реакция взаимной нейтрализации. Еще одним вариантом нейтрализации щелочности отхода является смешение бокситового остатка с кислыми шахтными отходами [204]. Отмечено, что при добавлении 5 и 8% процентов отходов гипса и меди, соответственно, от объема КШ можно наблюдать снижение щелочности красного шлама с 10,5 до 8,5.

Перспективными и почти не исследованными способами нейтрализации бокситового остатка является их смешение с такими кислыми компонентами, как торф или кислые смолы и полимеры [42, 45]. Образование этих продуктов в окружающей среде и в качестве отхода производства колоссально, что позволяет рассматривать их в качестве нейтрализующих материалов высокой щелочности красных шламов. Наглядным примером успешного применения торфа как компонента, стабилизирующего водородный показатель, является способ, в котором предлагается обезвредить нефтесодержащий буровой шлам [42]. Еще один вариант использования торфа в качестве нейтрализатора представлен в способе о нейтрализации и утилизации сланцевого полукокса [45].

1.5 Выводы по главе 1

Анализ существующих литературных данных показал, что:

1. Образование красного шлама и его постоянное накопление продолжает оставаться серьезной проблемой для глиноземных предприятий и окружающей среды. По итогам 2022 года годовой прирост образованного отхода составляет около 140 млн тонн, что в 1,4 раза больше относительно данных за 2012 год.

2. Все существующие исследования по утилизации и переработке бокситовых остатков условно можно разделить на три категории: складирование отхода, извлечение ценных элементов и использование красного шлама в качестве компонента для получения товарной продукции.

3. Способы, в которых предлагается использовать КШ в качестве сырья, являются наиболее перспективными с точки зрения возможности перейти на безотходное производство глинозема.

4. Химический состав красного шлама дает возможность рассматривать отход в качестве полезного сырья для извлечения ценных элементов и изготовления товарной продукции.

5. К причинам, не позволяющим повсеместно использовать отход, относятся невозможность разработки универсального метода получения компонентов из бокситового остатка и возврат более 50% остаточного количества КШ после выделения из него составляющих.

6. Анализ источников, описывающих применение красного шлама в качестве компонента для изготовления товарной продукции, показал перспективность предложенных способов по крупномасштабной переработке отхода.

7. Наличие в красном шламе щелочных соединений усложняет процесс переработки и утилизации отхода, в связи с чем появляется необходимость в проведении нейтрализации бокситового остатка путем введения в него кислого реагента.

8. В настоящее время на предприятиях применяются разные способы нейтрализации щелочности КШ, что говорит об отсутствии строго установленной технологии проведения реакции и компонентов-участников для ее осуществления, что является основанием к продолжению поисков альтернативных кислых материалов и растворов для эффективного снижения щелочности отхода.

Цели и задачи исследования

Целью работы является разработка процессов формирования композиционных материалов на основе техногенного отхода, красного шлама, с нейтральным показателем pH, для производства продукции различного назначения, как путь решения проблемы крупномасштабной утилизации отхода.

Идея работы заключается в получении композиционных материалов, содержащих деактивированный красный шлам, с максимально возможным включением в них отхода.

Для достижения поставленной цели при выполнении диссертационной работы были решены следующие задачи:

1. Провести анализ известных способов утилизации и переработки красного шлама и снижения его щелочности;
2. Экспериментально определить эффективных реагентов для нейтрализации красных шламов;
3. Провести аналитические и экспериментальные исследования физико-механических и эксплуатационных характеристик композиционных материалов на основе красного шлама;

4. Провести полный факторный эксперимент на установление влияния исходных компонентов, входящих в состав композитов, на прочностные характеристики бетонов и шламово-торфяных смесей;

5. Научно обосновать выбор технологических параметров технологического процесса получения бетонов и шламово-торфяных смесей;

6. Провести анализ практической значимости и конкурентоспособности разработанного процесса формирования композиционных материалов.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования выбран процесс формирования композиционных материалов на основе техногенных отходов.

В качестве исходных компонентов для изготовления композиционных материалов были использованы красный шлам Уральского алюминиевого завода (УАЗ), верховой торф Заозерского месторождения Ломоносовского района Ленинградской области, портландцемент М-500 торговой марки «ARTEL», строительный песок торговой марки «ВИТЕП», щебень гранитный фракцией 2-5 мм торговой марки ООО «ТСК». В качестве добавки для цементной смеси был использован пластификатор торговой марки Cemmix [56].

Пробы красного шлама были отобраны с пляжной зоны вблизи шламопровода с более грубодисперсной системой частиц относительно дисперсности частиц бокситового остатка, находящегося в прудковой зоне. Пробы верхового торфа были отобраны с глубины 0,3-1 м поверхностного слоя торфяных отложений.

Все исследования по определению химических составов компонентов и установлению физико-химических свойств были проведены в лабораториях Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II (кафедра материаловедения и технологии художественных изделий, научный центр «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов», научный центр «Арктика», центр коллективного пользования).

Содержание химических элементов в красном шламе и в верховом торфе было определено с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра XRD-7000 фирмы «Shimadzu».

Измерение массы исходных компонентов для изготовления композиционных материалов проводилось на весах неавтоматического действия DX-5000. Было предусмотрено измельчение компонентов: ручное в ступке и механическое в дисковой кольцевой вибромельнице Herzog HSM-100. Для определения гранулометрического состава высушенного и измельченного красного шлама был использован метод ситового анализа, который был выполнен согласно ГОСТ 12536-2014. Рассев гранул был выполнен с помощью цифрового встряхивателя для сит LMSM-300/450. Для определения водородного показателя использовался измеритель МЕГЕОН рН 17206.

Смешение ингредиентов для получения однородной массы опытных составов материала перед формованием выполнялось с помощью верхнеприводной мешалки ИКА Eurostar power control-visc 6000.

Для изготовления бетонных образцов были использованы разъемные стальные формы размером 40х40х40 мм. Прочностные испытания на сжатие были выполнены на прессе испытательном Controls 65-L1132 на программном обеспечении DIGIMAX3.

Гранулирование шламово-торфяной смеси выполнялось согласно ГОСТ 21560.0.82. Для определения фракции высушенных гранул был использован метод ситового анализа, который выполнен согласно ГОСТ 12536-2014. Рассев гранул был выполнен с помощью цифрового встряхивателя для сит LMSM-300/450. Испытания на статическую прочность и определение рассыпчатости были выполнены на измерители прочности гранул ИПГ-1М, в соответствии с требованиями ГОСТ 21560.5.82. По методике, согласно ГОСТ 12038-84, была определена степень прорастания и всхожести семян. Для определения пригодности шламово-торфяной композиции в качестве удобрения был проведен комплекс лабораторных агротехнических испытаний, а именно определение всхожести и прорастания семян овса, согласно ГОСТ 12038-84 [56].

Математическое моделирование и обработка результатов экспериментов выполнялись в специально оборудованных аудиториях с применением современных коммерческих и учебных программных пакетов - Design-Expert 13 и MathCAD.

2.1 Общие сведения и характеристики основных материалов, применяемых для получения композитов

Для получения композиционного материала на основе бокситового остатка для строительства были использованы – красный шлам, портландцемент М-500, строительный песок, щебень гранитный фракцией 2-5 мм. Некоторые образцы были выполнены с применением серной кислоты и углекислого газа для нейтрализации щелочности КШ, а также с применением пластификатора торговой марки Cemmix для увеличения прочностных характеристик готового изделия.

Для получения композиционного материала на основе бокситового остатка для рекультивации нарушенных земель были использованы – красный шлам и верховой торф.

Красный шлам. Проба красного шлама была взята с шламохранилища №3 Уральского алюминиевого завода. Образцы перед исследованиями на установление химического и гранулометрического составов предварительно были обработаны, а именно высушены в течении суток при температуре $105 \pm 5^\circ\text{C}$ в электрической печи, измельчены ручным способом в ступке.

Химический состав красного шлама был определен рентгеновским дифрактометром, основные компоненты которого представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Химический состав красного шлама, % масс

Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	MgO	$\text{Na}_2\text{O}_{(\text{общ.})}^*$	ППП
15,83	40,92	13,10	9,37	4,45	0,89	4,75	8,40

* - массовая доля суммы оксидов натрия и калия в пересчете на оксид натрия

Гранулометрический состав КШ по фракциям был определен методом ситового анализа с применением сит размером отверстий 10; 2; 1 мм. Определение более мелких фракций было выполнено с применением микросит размером отверстий 0,05; 0,005; 0,002 мм. Фракции и количество содержания частиц в них от общего количества представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Гранулометрический состав красного шлама, % масс

Гравий (мм)		Песок (мм)		Пыль (крупная и мелкая) (мм)	Пыль иловая (мм)	Глина (мм)
10<	2-10	1-2	0,05-1	0,005-0,05	0,002-0,005	0,002>
-	-	-	4-6	49-55	16-19	20-25

Торф. Проба верхового торфа была взята с Заозерского месторождения Ломоносовского района Ленинградской области. Образцы перед исследованиями на установление химического состава неорганической части торфа были предварительно измельчены механическим способом в дисковой кольцевой вибромельнице.

Химический состав неорганической части верхового торфа был определен рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным спектрометром, основные компоненты которого представлены в таблице 2.5. Элементный состав торфа представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - Элементный состав верхового торфа, % масс

С	О	Са	Н	Fe	N	S	P
52,41	31,57	6,39	5,02	3,11	1,38	0,1	0,02

Портландцемент М-500. Для приготовления цементного теста был использован портландцемент М-500 торговой марки «ARTEL» с составом, соответствующим ГОСТ 10178-85. Применение цемента в качестве составляющего композиционного материала для строительства необходимо для получения твердых бетонов с хорошими физико-механическими характеристиками. Химический состав представлен в таблице 2.4.

Щебень. Для уменьшения усадки и избыточной ползучести бетонной массы, а также увеличению плотности, прочности, влагостойкости и трещиностойкости готовых изделий в цементную смесь был добавлен щебень гранитный фракцией 2-5 мм торговой марки ООО «ТСК». В цементном тесте щебень выполняет роль крупного заполнителя, а также позволяет сократить расход цемента. Химический состав представлен в таблице 2.4.

Строительный песок. Для уменьшения внутреннего напряжения и равномерного распределения остаточных напряжений при затвердевании бетона был использован строительный песок торговой марки «ВИТЕП». В цементном тесте песок выполняет роль мелкого заполнителя пустот между зернами щебня и сокращает расход цемента. Химический состав представлен в таблице 2.4.

Пластификатор. Для увеличения пластичности готового изделия и прочности при нагрузках на сжатие, растяжение и изгиб был использован пластификатор торговой марки

Семтих. Также добавление пластификатора в цементную смесь способствует снижению водопотребления при затворении и увеличению подвижности смеси.

Серная кислота техническая. Серная кислота была использована в ряде экспериментов для выполнения реакции нейтрализации щелочности красного шлама. Была предоставлена бутылке в виде бесцветного прозрачного раствора с 30% химически чистой H_2SO_4 .

Углекислый газ. Нейтрализация щелочности красного шлама с помощью CO_2 также была выполнена для некоторых образцов. Вместо природного или производственно-образованного углекислого газа был применен химически-образованный CO_2 за счет выделения газа при взаимодействии этиленкарбоната и жидкого стекла с красным шламом. Для протекания реакции использовали чистый этиленкарбонат с содержанием основного компонента в количестве более 98% и жидкое стекло торговой марки Vitumast. Для выделения углекислого газа в достаточном количестве для протекания реакции нейтрализации соотношение этиленкарбонат к жидкому стеклу было установлено, как 1:10.

Ниже приведена сводная таблица по химическим составам композиционных материалов (без проведения реакции нейтрализации) предназначенных для строительства и композиционных материалов для рекультивации нарушенных земель (таблицы 2.4, 2.5).

Таблица 2.4 - Химический состав материалов для строительных материалов, % масс

Состав	Щебень	Песок	Портландцемент	Красный шлам
Fe_2O_3	8,96	5,81	3,47	40,92
Al_2O_3	16,45	4,57	4,13	15,83
SiO_2	58,83	76,55	20,37	13,10
CaO	8,36	-	60,32	9,37
TiO_2	-	0,38	-	4,45
MgO	6,86	-	1,13	0,89
Na_2O	-	4,13	-	4,75
SO_3	0,54	0,26	2,83	-
$CaSO_4$	-	-	5,28	-
ППП	-	-	1,73	8,40
Прочее	-	8,3	0,74	-

Таблица 2.5 - Химический состав шламово-торфяных материалов, % масс

Состав	Верховой торф (неорганическая часть)	Красный шлам
Fe_2O_3	0,18	40,92
Al_2O_3	0,21	15,83
SiO_2	1,02	13,10
CaO	0,54	9,37
TiO_2	-	4,45
MgO	-	0,89
Na_2O	-	4,75
ППП	-	8,40
P_2O_3	0,07	-

2.2 Методы аналитического исследования исходных компонентов и полученных материалов

Аналитическое исследование исходных компонентов и полученных материалов выполнено согласно разработанной методологической схеме (рисунок 2.1). Схема включает себя, помимо исследований на установление химического и гранулометрического составов исходных компонентов, разработку методики проведения экспериментов с последующей обработкой результатов.

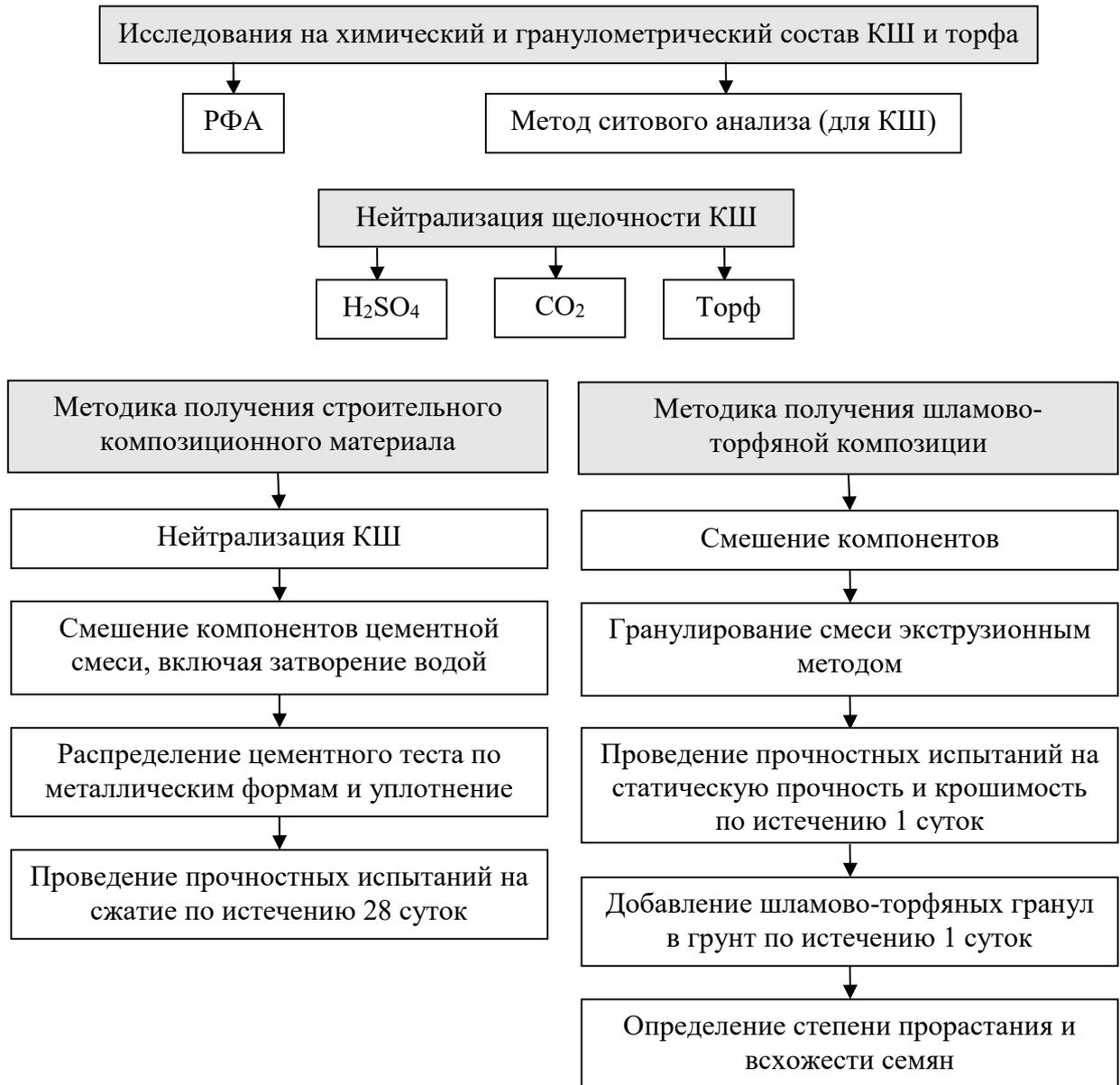


Рисунок 2.1 - Схема проведения аналитического исследования

Анализ материалов на химический состав соединений (РФА) был проведен на сертифицированном оборудовании в Санкт-Петербургском Горном университете императрицы Екатерины II, а именно на рентгеновском порошковом дифрактометре XRD-7000 фирмы

«Shimadzu» центре коллективного пользования (рисунок 2.2). Рентгеновский дифрактометр предназначен для исследования фазового состава смесей.

Для проведения гранулометрического анализа был проведен рассев фракций с помощью сит с размером отверстий 10; 2; 1 мм и микросит с размером отверстий 0,05; 0,005; 0,002 мм на цифровом встряхивателе для сит LMSM-300/450 также в научном центре «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» (рисунок 2.3). Перед определением фракций и их процентного содержания в бокситовом остатке, КШ предварительно был измельчен ручным методом в ступке. Установленная частота колебаний была 500 мин^{-1} .

Результаты проведенных испытаний приведены в таблицах 2.1 – 2.5.



Рисунок 2.2 - Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный спектрометр PANalytical Epsilon 3



Рисунок 2.3 - Цифровой встряхиватель для сит LMSM-300/450

2.3 Экспериментальные методы исследований и основное оборудование

2.3.1 Подготовка исходных компонентов

Для получения композиционной смеси для строительства и шламово-торфяной смеси в качестве почвоулучшителя необходимо подготовить исходные компоненты (красный шлам и верховой торф). Подготовка исходных компонентов заключается в сушке составляющих (при необходимости) их измельчении ручным и механическим способом.

Красный шлам. Так как забор пробы бокситового остатка был сделан с шламохранилища, то отход, перед последующим его использованием, необходимо высушить и измельчить до фракции приближенной к размеру частиц цемента М-500, т. е. до F70 (~0,2 мм).

На первом этапе подготовки красного шлама отход подвергался сушке. Сушка исходного КШ была проведена в электрической печи при постоянной температуре $105 \pm 5^\circ\text{C}$ в лаборатории на кафедре материаловедения и технологии художественных изделий. Для определения степени влажности отхода проба была взвешена с помощью весов

неавтоматического действия до помещения в печь и после. Отмечено, что проведение сушки позволило уменьшить влажность КШ на 80%.

Следующим этапом подготовки бокситового остатка является его измельчение ручным способом с помощью ступки. В процессе нагрева некоторые частицы образовали более крупные агломераты, в связи с чем необходимо измельчить красный шлам до более мелкой фракции для получения однородной композиционной смеси при смешении компонентов. Для измельчения были использованы фарфоровая ступка и пест изготовленные по ГОСТ 9147-80. Измельчение отхода производится до получения фракции не более 1 мм. Определение фракции выполнено с помощью сит с размером отверстий 10; 2; 1 мм и микросит с размером отверстий 0,05; 0,005; 0,002 мм. Вибрация сит проведена на цифровом встряхивателе для сит LSM-300/450 при частоте колебаний 500 мин⁻¹ в течении 5 минут при комнатной температуре влажности 85%. Основные характеристики просеивающего оборудования приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 - Технические характеристики просеивающего оборудования LSM-300/450

Наименование параметра	Величина параметра
Температура окр. среды	5° С — 40° С
Атмосферная влажность	85% относительной влажности
Максимальный диаметр сита	450 мм
Минимальный диаметр сита	200 мм
Время отсева	00 сек — 99 мин
Регулировка частоты колебаний	Цифровой, от 3 до 30 Гц (180 — 1800 мин ⁻¹), с шагом 0,1 Гц

Гранулометрический состав отхода после измельчения и просеивание через сита отображен в данных таблицы 2.2.

Верховой торф. Для выполнения исследований по определению химического состава торфа и для последующего включения компонента в состав шламово-торфяной композиционной смеси, сырье необходимо предварительно измельчить до фракции не превышающей 1 мм. Измельчение торфа до такой крупности позволит получить однородную густую смесь, из которой возможно сформировать гранулы для проведения дальнейших исследований, которые обозначены в вводной части второй главы.

Помол верхового торфа было выполнено механическим способом с применением дисковой кольцевой вибромельницы Herzog HSM-100 (рисунок 2.4). Из-за наличия в составе торфа разной степени разложения растений-торфообразователей использование метода ручного измельчения не позволит получить однородную смесь. Помол торфа был выполнен при скорости 750 об/мин в течении 10 минут. Основные характеристики дисковой кольцевой вибромельницы приведены в таблице 2.7.

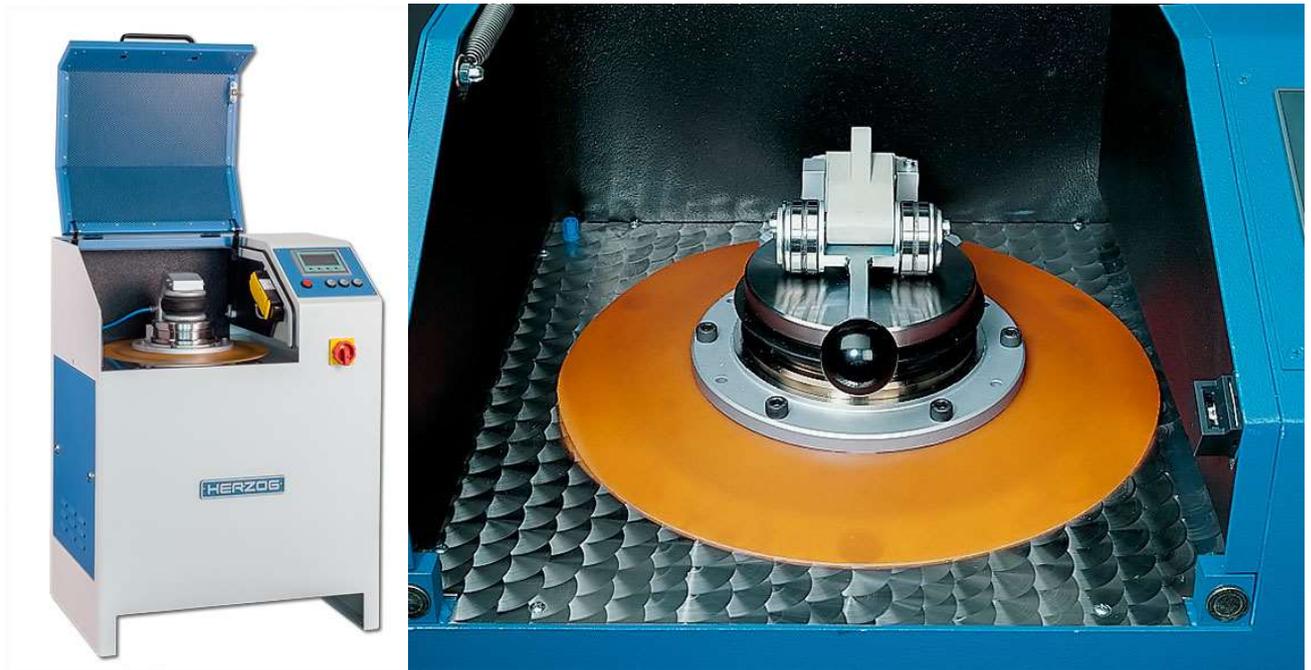


Рисунок 2.4 - Дисконная кольцевая вибрмельница Herzog HSM-100

Таблица 2.7 - Технические характеристики просеивающего оборудования LSM-300/450

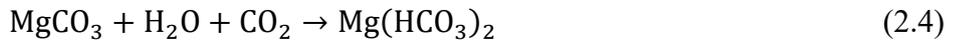
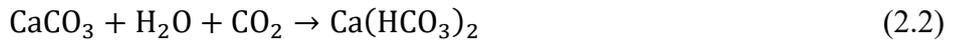
Наименование параметра	Величина параметра
Скорость вращения дисков	750-1500 об/мин
Входная крупность	не более 10 мм
Максимальная температура	100°C
Размольные контейнеры	стальные и из карбида вольфрама объемом 10, 50, 100 и 250 мл

2.3.2 Нейтрализация щелочности красного шлама

Красный шлам, благодаря своей малой дисперсности и наличию в составе CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , обладает необходимыми для цементов вяжущими свойствами. Как было описано выше, высокий водородный показатель отхода зачастую требует его снижения до нейтрального значения. Высокая щелочность бокситового остатка обусловлена присутствием в его составе оксидов натрия и калия (таблица 2.1). Нейтрализация КШ необходима для изменения физико-механических характеристик готового продукта и обеспечения экологической безопасности при использовании материала [11, 56]. Возможными методами нейтрализации отхода могут являться добавление морской воды в шламовую пульпу, кислоты или кислого компонента pH которого ниже 7, а также деактивация путем ввода CO_2 . В работе проведена нейтрализация двумя способами – введением кислоты или кислого компонента, pH которого ниже 7, и при помощи добавления CO_2 .

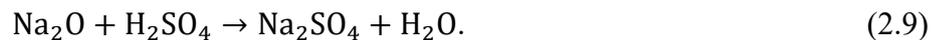
Нейтрализация углекислым газом. Для установления эффективности влияния углекислого газа на снижение водородного показателя бокситового остатка, было обработано некоторое количество подготовленной пробы КШ. Так как реакция нейтрализации была проведена в лабораторных условиях, то в качестве аналога природного или производственно-

образованного углекислого газа был использован химически-образованный CO_2 . Как отмечено выше, для получения химически-образованного углекислого газа использовались этиленкарбонат (ЭК) плотностью $1,32 \text{ г/см}^3$ и жидкое стекло (ЖС) плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$. Нейтрализация красного шлама проводилась в два этапа: на первом этапе было добавлено жидкое стекло к бокситовому остатку, а на втором этапе - этиленкарбонат. В процессе протекания реакции нейтрализации щелочности бокситового остатка с помощью CO_2 были образованы кислые соли (формулы 2.1 – 2.8), которые положительно влияющие на уменьшение водородного показателя отхода [57].



Образование кремниевой кислоты при смешении жидкого стекла и этиленкарбоната способствует получению твердой сухой пробы бокситового остатка, которая может быть применена в композиционных смесях для изготовления строительных материалов.

Нейтрализация кислотой. Для установления эффективности влияния кислоты на уменьшение водородного показателя красного шлама, было обработано серной кислотой некоторое количество подготовленной пробы КШ (формула 2.9).



Согласно представленному уравнению при добавлении серной кислоты к оксиду натрия, образуется сульфат натрия. Натриевая соль серной кислоты выступает в роли регулятора кислотности за счет возможности поддерживать рН на определенном уровне.

Для выполнения реакции нейтрализации был использован 30% раствор серной кислоты, расчёт необходимого количества которой представлен в формулах 2.10-2.12.

$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{m_2}{M_2}, \quad (2.10)$$

где m_1 – масса Na_2O в красном шламе (г), m_2 – масса чистого вещества в растворе серной кислоты, M_1 и M_2 – молярные массы оксида натрия и серной кислоты, соответственно.

$$m_2 = \frac{m_{\text{общ}} A_1}{100}, \quad (2.11)$$

где $m_{\text{общ}}$ – общая масса красного шлама (гр), A_1 – концентрация Na_2O из таблицы 2.1.

$$m_2 = \frac{m_{(\text{p-ра})} A_2}{100} \rho, \quad (2.12)$$

где $m_{(p-pa)}$ – масса исходного раствора (г), A_2 – концентрация раствора серной кислоты, ρ – плотность исходного раствора.

Методика проведения реакции нейтрализации серной кислотой представлена на рисунке 2.5.

2.3.3 Методика получения композиционных материалов для строительства

В основу методики получения композиционных материалов для строительства входит методика подготовки строительной смеси согласно правилам подбора состава по ГОСТ 27006-2019. Масса составляющих была установлена с помощью весов неавтоматического действия II класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011, определяющих массу до 0,01 г. Часть пробы красного шлама, перед смешением, была предварительно обработана согласно методикам, описанным в разделе 2.3.2.

Методика получения композиционных материалов для строительства включает в себя несколько этапов, где:

На первом этапе для получения цементного теста компоненты в сухом виде были перемешаны вручную.

На втором этапе к полученной смеси добавлена вода. Для установления эффективности влияния включения добавок на расход воды при затворении и на прочность при проведении испытаний на механические свойства в часть образцов был введен пластификатор.

На третьем этапе смесь была перемешана механически с помощью мешалки для получения однородного состояния со средней скоростью 800 об/мин при комнатной температуре 25°C и относительной влажности 50%. Технические характеристики оборудования представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 - Технические характеристики верхнеприводной мешалки ИКА Eurostar power control-visc 6000

Наименование параметра	Величина параметра
Диапазон вращающего момента	150-6000 об/мин
Вязкость	10000 мПа·с
Контроль диапазона скоростей	плавный
Крепление на штативе	держатель
Индикатор вращающего момента	да
Допустимая температура окружающей среды	25°C
Допустимая относительная влажность	80%

На четвертом этапе смесь была заформована в разъемные стальные формы размером 40x40x40 мм и уплотнена ручным способом с помощью стеклянной трубочки.

На пятом этапе смесь в формах была оставлена на 28 суток при температуре 25°C для загустевания цементного теста и набора максимальной прочности.

2.3.4 Методика получения шламово-торфяной смеси в качестве почвоулучшителя

Для получения шламово-торфяной смеси в качестве почвоулучшителя была использована методика, представленная на рисунке 2.6.

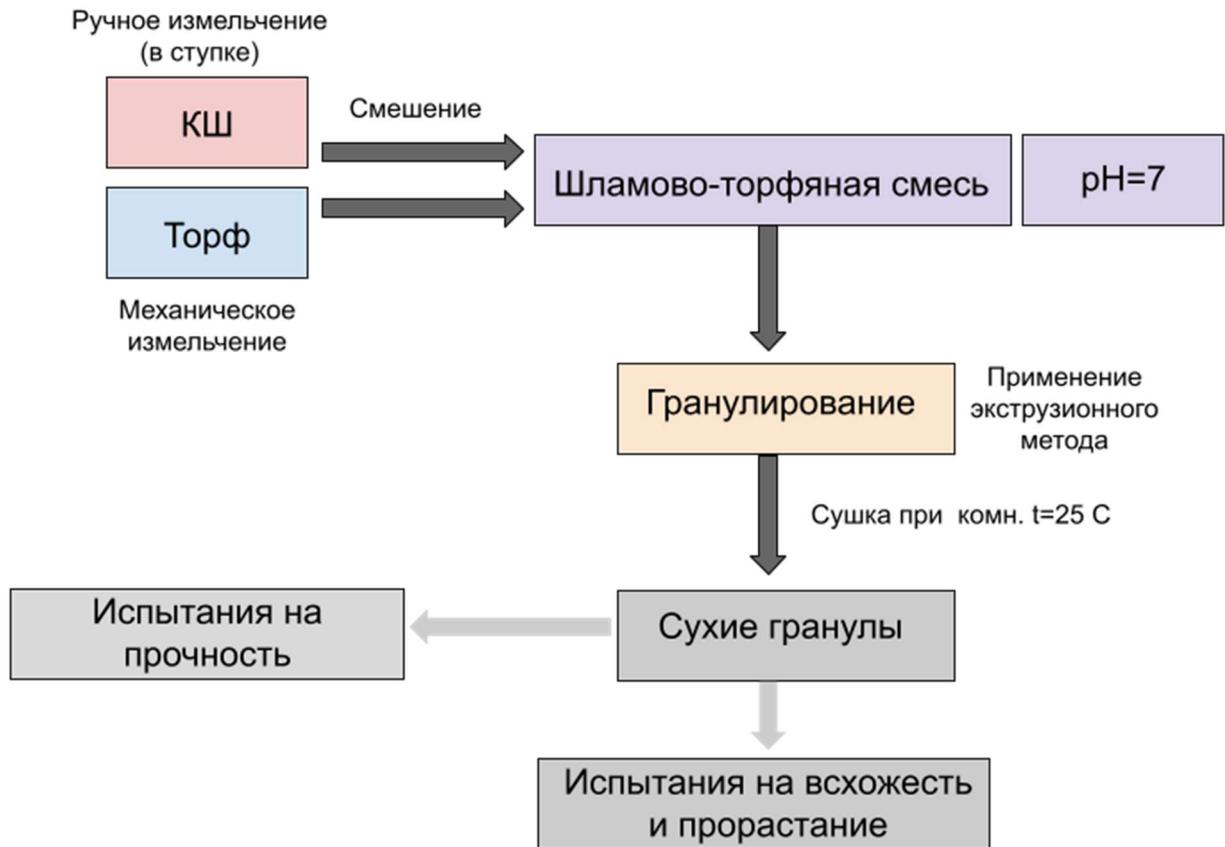


Рисунок 2.6 - Методика получения шламово-торфяной смеси

Выбор торфа в качестве одного из компонентов обоснован тем, что помимо высокой кислотности, которая является нейтрализатором щелочности красного шлама, в его составе в значительных количествах содержится гумус [150]. В свою очередь гумус состоит из гуминовых кислот (до 60%), фульвокислот и гуминов [56].

Масса компонентов, как и для строительной смеси, была определена с помощью весов неавтоматического действия. Пробы красного шлама и торфа предварительно были подготовлены путем ручного и механического измельчения, методика проведения которых более подробно описана в разделе 2.3.1.

Методика получения шламово-торфяной смеси включает в себя:

На первом этапе – смешение измельченных компонентов, механическим способом с помощью для получения однородного состояния со средней скоростью 800 об/мин при комнатной температуре 25°C и относительной влажности 50%.

На втором этапе – гранулирование шламово-торфяной смеси с применением экструзионного метода на поршневом прессе с давлением экструзии 40 МПа. Гранулирование было выполнено согласно ГОСТ 21560.0.82 [56]. Экструзия шламово-торфяной смеси выполнена на поршневом прессе диаметром 32 мм и длиной 300 мм, установленным на универсальной машине Zwick/Roell Z100 (рисунок 2.7) [35]. Продавливание смеси проведено со скоростью 0,0125 м/с при температуре окружающей среды +23 °С. Технические характеристики универсальной машины Zwick/Roell Z100 представлены в таблице 2.9.

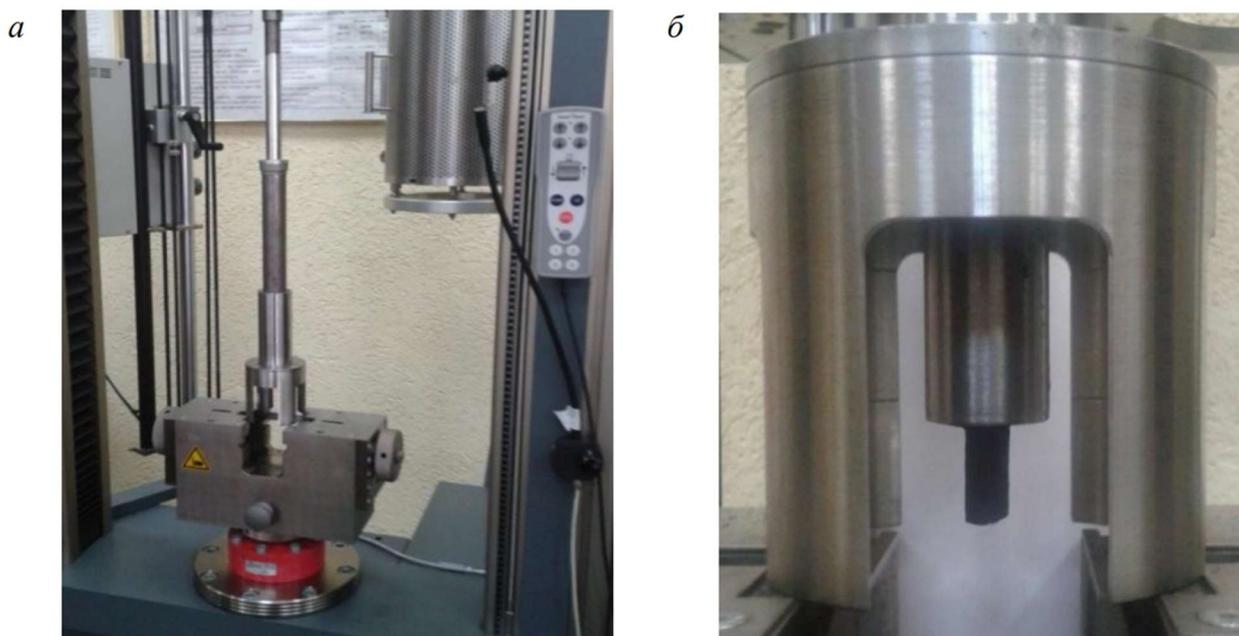


Рисунок 2.7 - Универсальная машина Zwick/Roell Z100: установка (а) и процесс грануляции (б)

Таблица 2.9 - Технические характеристики универсальной машины Zwick/Roell Z100

Наименование параметра	Величина параметра
Максимальная нагрузка на сжатие	100 кН
Скорость перемещения траверсы	0,001-600 мм/мин
Диапазон работы температурной камеры	от -80 до +250°С

На третьем этапе полученные гранулы были выложены на лабораторный поддон и оставлены на 3-е суток при температуре +23 °С для затвердевания и набора прочности.

2.4 Методики определения физико-механических и агротехнических свойств

После затвердевания и набора прочности образцов композиционных смесей были определены физико-механические и агротехнические свойства материалов. Для строительных материалов были определены плотность и прочность на сжатие. Для шламо-торфяной смеси – плотность, влажность, объемная усадка, статическая прочность и крошимость. Были проведены испытания на определение всхожести и прорастания семян, а также количества содержания органических веществ в шламо-торфяной смеси.

Методики определения физико-механических свойств композиционных материалов для строительства. Прочность является одним из самых важных параметров среди механических свойств строительных изделий. От значения прочности на сжатие зависит к какому классу бетона будет относиться композиционный материал и для каких целей его можно использовать. На прочность материала влияет плотность готового продукта, в связи с чем этот параметр тоже был определен. Еще одним важным свойством строительных материалов является степень водопоглощения, которая влияет на долговечность и морозостойчивость изделия. Высокая степень водопоглощения может быть объяснена большим количеством образованных пор в процессе удобоукладываемости и затвердевания бетонной смеси.

Прочность готового изделия напрямую зависит от его плотности. Чем выше плотность, тем лучше у материала сопротивляемость к длительным нагрузкам. Расчет плотности готового изделия был произведен по формуле 2.13:

$$\rho = mV, \quad (2.13)$$

где m – масса изделия (кг), V – объем поверхности изделия (м^3).

Согласно ГОСТ 26633-2015 бетонные изделия достигают максимальной прочности на 28 сутки, после чего могут быть испытаны. Для установления качества материала был использован пресс испытательный Controls 65-L1132 на программном обеспечении DIGIMAX3, расположенный в научном центре «Арктика». Перед испытаниями поверхность образцов была очищена от пыли и мелкой крошки. Технические характеристики испытательного пресса представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 - Технические характеристики испытательного пресса Controls 65-L1132 на программном обеспечении DIGIMAX3

Наименование параметра	Величина параметра
Прикладываемая нагрузка на сжатие	15 - 250 кН
Скорость увеличения нагрузки	1-15 кН/с
Размеры плит	40x40 мм
Способ удержания образца	зажим
Ход поршня	30-50 мм

Методики определения физико-механических свойств композиционных материалов для рекультивации нарушенных земель. Одним из важных параметров композиционных материалов для рекультивации нарушенных земель является их способность выдерживать нагрузки в процессе погрузочно-разгрузочных работ, транспортировки, при подготовке к внесению и при внесении в почву. В связи с чем, для установления качества шламово-торфяных гранул были проведены испытания на определение статической прочности и механической устойчивости изделий.

Определение статической прочности было выполнено согласно ГОСТ 21560.2.82. Для проведения испытания был использован измеритель прочности гранул ИПГ-1М (рисунок 2.8).

Основные характеристики представлены в таблице 2.11. Перед проведением испытания гранулы были отобраны в количестве 20 шт с помощью метода ситового анализа по форме и фракции с установленной погрешностью в диаметре $\pm 0,1$ мм согласно ГОСТ 21560.5.82. Для ситового анализа были использованы сита с размером отверстий 10; 8 и 5 мм. Вибрация сит проведена на цифровом встряхивателе для сит LMSM-300/450 при частоте колебаний 500 мин^{-1} в течении 5 минут при комнатной температуре влажности 50%. Основные характеристики просеивающего оборудования приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.11 - Технические характеристики измерителя прочности гранул ИПГ-1М

Наименование параметра	Величина параметра
Диапазон измерений	2-50 Н
Возможная погрешность измерений	1 %
Диаметр пуансона	22 мм
Расстояние между пуансоном и матрицей	18 ± 2 мм
Скорость хода пуансона	$(0,5-1,0) \cdot 10^{-3}$ м/с

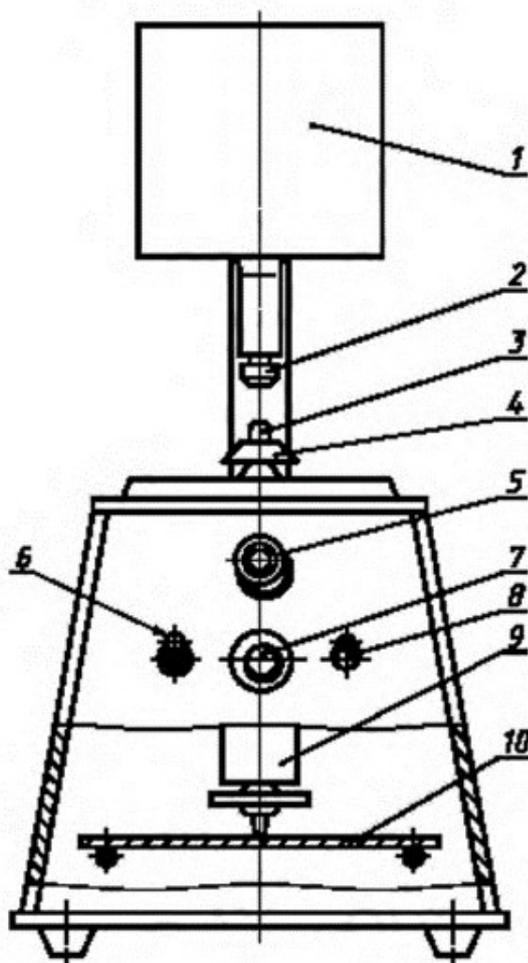


Рисунок 2.8 - Измеритель прочности гранул ИПГ-1М: 1 – механизм привода; 2 – пуансон; 3 – исследуемая гранула; 4 – рабочий столик; 5 – индикатор включения; 6,8 – тумблер; 7 – кнопка; 9 – дифференциальный трансформатор; 10 - пружина

Основной принцип измерения статической прочности шламово-торфяных гранул заключается в помещении гранулы (3) на рабочую поверхность (4) и приведение механизма привода (1) в движение с помощью кнопки (7). Результат приложенной нагрузки (Р) необходимой для разрушения гранулы отображается на цифровом индикаторе. Расчет статической прочности вычисляет по формуле 2.14.

$$X = \frac{\sum_{i=1}^{i=20} P_i}{20 \cdot S}, \quad (2.14)$$

где P_i – сила, необходимая для разрушения одной гранулы (Н), S – площадь поперечного сечения гранулы (см^2).

Для определения механической устойчивости изделий были проведены испытания на крошимость композиционных материалов. Измерение было выполнено путем 10-ти кратного сбрасывания с высоты 2 м на бетонный пол, а оценка качества гранул проводилась в соответствии ГОСТ 54248-2010. Степень крошимости (механическая прочность) была рассчитана по формуле 2.15.

$$П_m = \frac{m_k \cdot 100}{m_{исх}}, \quad (2.15)$$

где m_k – масса пробы после 10-ти кратного сбрасывания (г), $m_{исх}$ – масса исходной пробы (г).

Для оценки качества полученных гранул, также были определены влажность и объемная усадка гранул по ГОСТ 24713-85 и ГОСТ 12248.6 – 2020, соответственно. Перед выполнением исследований на определение влажности и объемной усадки гранулы были взвешены. После образцы высушивались в течении 5 часов при температуре $105 \pm 5^\circ\text{C}$ в электрической печи до постоянной массы с погрешностью не более 0,1 г. Расчет влажности и относительной объемной усадки рассчитывается по формулам 2.16 и 2.17, соответственно.

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100, \quad (2.16)$$

где m_1 - масса чаши с навеской до сушки (г), m_2 - масса чаши с навеской после сушки (г).

$$\delta = \frac{V - V_k}{V} \quad (2.17)$$

где V – начальный объем гранулы (см^3), V_k - конечный объем гранулы (см^3).

Методики определения агротехнических свойств композиционных материалов для рекультивации нарушенных земель. Определение эффективности шламово-торфяных композиций было исследовано за счет проведения агротехнических испытаний на всхожесть и степень прорастания семян овса. Выбор овса обоснован тем, что указанный вид злаковой культуры неприхотлив к климату и плодородию почв (в России преобладающая часть земли – таежные и лесные, неплодородные почвы), устойчив к заморозкам является одним из основных продуктов питания для человека.

Для определения всхожести было выполнено проращивание семян в соответствии с ГОСТ 12038-84. Проращивание семян производилось на увлажненном песке, объем занимаемого пространства которого составлял $2/3$ от объема растильни. После на ложе были выложены семена овса и вдавлены в песок на 0,5 см. Испытание проводилось при температуре 23°C и относительной влажности 50%. Расчет процента всхожести был проведен по формуле 2.18.

$$X = 100\% - \frac{A-B}{A} \cdot 100 \%, \quad (2.18)$$

где A – общее количество семян (шт), B – количество пророщенных семян (шт).

Измерение длины ростков проводилось с помощью мерной линейки. Расчет степени увеличения роста был выполнен по формуле 2.19.

$$Y = \frac{A-B}{A} \cdot 100 \%, \quad (2.19)$$

где A – средняя длина ростков в растильне с песком с добавлением шламово-торфяной композиции (мм), B – средняя длина ростков в растильне с песком без добавления шламово-торфяной композиции (мм).

2.5 Выводы по главе 2

Во второй главе представлены методология исследования, методики нейтрализации щелочности красного шлама и получения композиционных материалов, а также проведения механических и агротехнических испытаний на определение качества композитов. Приведено описание используемого лабораторного и экспериментального оборудования необходимого для проведения испытаний. Представлены общие сведения и характеристики исходных компонентов, определены с помощью анализаторов и метода ситового анализа химический и гранулометрический составы, на основании которых сделаны следующие выводы:

1. Красный шлам – мелкодисперсный материал со значительным содержанием оксидов железа, алюминия, кремния и кальция, что делает его перспективным сырьем для использования в строительных смесях в качестве компонента.

2. Присутствие в составе красного шлама оксида калия и натрия дает возможность использовать отход для получения шламово-торфяной композиции в качестве почвоулучшителя.

3. Выбор торфа и красного шлама в качестве компонентов композиционной смеси в качестве почвоулучшителя позволяет получить нейтральный материал с необходимыми питательными веществами, обеспечивающими плодородность почвы.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРАСНОГО ШЛАМА

В главе систематизированы результаты проведенных исследований по использованию красного шлама в качестве компонента композиционной смеси для изготовления строительных материалов. Проанализирована возможность применения разработанных композитов в промышленном и гражданском строительстве в зависимости от полученных результатов на установления физико-механических свойств. Выбран оптимальный состав цементной смеси, проанализировано влияние на физико-механические свойства предварительная нейтрализация отхода. Проведен экономический расчет конкурентоспособности полученного композиционного материала для строительства.

Использование красного шлама в составе композиционных смесей для изготовления строительных материалов может стать оптимальным решением для реализации значительного количества накопленного отхода. Бокситовый остаток, благодаря большому содержанию гематита в составе, является перспективным сырьем для применения в составе цементных смесей в качестве мелкого наполнителя. Также, красный шлам за счет высокой тиксотропности может успешно заменять тиксотропную добавку к традиционным цементным смесям, которая добавляется для регулирования реологических свойств. Малая дисперсность отхода благоприятно сказывается на уменьшении пор при затвердевании цементного теста, что способствует повышению прочностных характеристик готового изделия.

3.1 Нейтрализация красного шлама

Известно, что для получения строительных материалов с хорошими прочностными свойствами, необходимо правильно выбирать температурный режим при формовании цементного теста в специальные формы, при котором будет протекать процесс. Так, например, при более высоких температурах наблюдается увеличение скорости схватывания цементного теста, что ведет к образованию дефектов таких как: поры, микротрещины и высокая степень усадки в процессе набора прочности, в связи с чем уменьшается прочность и долговечность готового продукта. Также на прочностные свойства бетона влияет количество добавляемой воды к сухой цементной смеси. Избыточное количество добавляемой воды относительно количества регламентированного в ГОСТ 27006-2019, наблюдается увеличение вязкости и пластичности цементного теста, что позволяет уменьшить количество образования пор, но при этом одновременно происходит снижение прочностных свойств и долговечности изделия из-за высокой степени усадки, меньшего сопротивления влиянию цикла замораживание-оттаивание и пр. Недостаточное количество добавляемой воды относительно количества регламентированного в ГОСТ 27006-2019 также ведет к разупрочнению готового изделия из-

за невозможности протекания полноценной гидратации цемента, что ведет к уменьшению пластичности цементного теста, плохой удобоукладываемой в следствии чего образуется большое количество пор.

Известно, что гранулометрический состав красного шлама преимущественно состоит из частиц малой дисперсности (таблица 2.2). Следствием такой размерности является, высокая адсорбционная способность частиц, которая неблагоприятно сказывается на цементном тесте при добавлении бокситового остатка в состав смеси из-за необходимости вводить большее количество воды относительно ГОСТ 27006-2019. На гранулометрический состав красного шлама влияет тонкость помола боксита, химическое диспергирование боксита в процессе автоклавного выщелачивания, размера образующихся фаз и агрегации частиц шлама в процессе промывки и сгущения [30]. Помимо необходимости задействовать большее количество воды отмечается, что высокая щелочность красного шлама способствует возникновению щелочно-силикатной реакции (ЩСР) в готовом продукте (т.е. развитие щелочной коррозии из-за образования трещин и деформаций, которые ведут к разупрочнению бетона и разрушению материала) [17, 65, 158]. Для исключения или минимизации возможности возникновения ЩСР необходимо снизить значение водородного показателя бокситового остатка. Также отмечено, что после нейтрализации отхода, в ходе которого образуются соли калия и натрия, КШ может выполнять роль не только компонента цементной смеси, но и роль добавки, которая изменяет скорость растворимости вяжущего и скорости твердения силикатных составляющих цемента, за счет изменения ионной силы раствора [62].

В работе проведено исследование на изменение щелочности красного шлама двумя способами, а именно: нейтрализация КШ путем введения в состав отхода углекислого газа и нейтрализация КШ с помощью добавления кислоты.

3.1.1 Влияние углекислого газа на изменение pH красного шлама

Одним из способов снижения щелочности красного шлама является обработка углекислым газом. Для проведения реакции нейтрализации в лабораторных условиях был использован химически образованный CO_2 полученный при гидролизе этиленкарбоната. Образующийся углекислый газ взаимодействует с жидким стеклом с образованием кремниевой кислоты. Еще одной причиной выбора обработки красного шлама таким способом является уменьшение его влажности, в следствии которой достигается твердое агрегатное состояние бокситового остатка с минимизацией негативного влияния щелочности отхода на окружающую среду при эксплуатации.

Нейтрализация красного шлама проводилась в два этапа: на первом этапе добавлялось жидкое стекло к бокситовому остатку в пропорции 4:5 в пересчет на граммы, на втором этапе

был добавлен этиленкарбонат в соотношении 1:10 в пересчет на граммы от количества введенного ЖС. Расчет массы компонентов был выполнен по формуле 3.1. Пропорции были подобраны методом эмпирического исследования, результаты которого отображены в таблице 3.1.

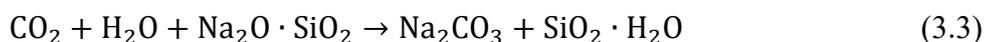
$$m = \frac{V}{\rho}, \quad (3.1)$$

где V – объем (мл), ρ – плотность (ЖС - 1,4 г/см³, ЭК - 1,32 г/см³).

Таблица 3.1 - Изменение pH красного шлама при обработке химически-образованным CO₂

№	pH КШ _{исх}	Количество КШ (гр)	Количество ЖС (мл)	Количество ЖС (гр)	Количество ЭК (мл)	Количество ЭК (гр)	pH КШ _{нейтр}
1	12,7	100,00	71,43	100,00	7,58	10,00	8,95
2		100,00	71,43	100,00	6,82	9,00	9,89
3		100,00	71,43	100,00	6,06	8,00	10,17
4		100,00	71,43	100,00	8,33	11,00	9,00
5		100,00	71,43	100,00	9,09	12,00	8,99
6		100,00	78,57	110,00	8,33	11,00	8,96
7		100,00	85,71	120,00	9,09	12,00	8,96
8		100,00	64,29	90,00	6,82	9,00	8,93
9		100,00	57,14	80,00	6,06	8,00	8,91
10		100,00	50,00	70,00	5,30	7,00	9,13
11		100,00	42,86	60,00	4,55	6,00	9,48

Таким образом при взаимодействии воды, находящейся в химическом составе жидкого стекла (таблица 2.4) с этиленкарбонатом происходит процесс гидролиза (формула 3.2), в ходе которого образуется углекислый газ необходимый для снижения щелочности красного шлама. Полученный CO₂ также влияет на отверждение кремниевой части жидкого стекла в результате протекания физических и химических процессов (формула 3.3), а именно протекание процесса по схеме золь-гель с последующим образованием геля кремниевой кислоты, который связывает зерна наполнителя отверждаемой смеси.



В процессе перехода золя в гель происходит образование микропористых цеолитов, которые являются каркасными алюмосиликатами с большой площадью внутренней поверхности трехмерной структуры [145]. Присутствие цеолита в цементной смеси позволяет получить более прочные бетонные изделия относительно традиционных составов с улучшенными показателями водостойкости и морозостойкости готовой продукции. Также протекание процесса золя-геля при смешении КШ, ЖС и ЭК позволяет получить высоко диспергируемые частицы, при увеличении концентрации которых уменьшается количество образующихся комков при затворении водой цементной смеси на основе бокситового остатка.

Согласно результатам исследования выявлено, что:

- при уменьшении количества вводимого ЭК (в пересчете гр.) в смесь жидкого стекла и красного шлама взятого в исходной пропорции 1:1 (в пересчете на гр.) наблюдается увеличение значения водородного показателя отхода за счет меньшего количества образованного CO_2 в процессе гидролиза, который необходим для протекания реакции нейтрализации (смесь № 2, 3);

- увеличение количества вводимого этиленкарбоната (в пересчете г) в смесь жидкого стекла и красного шлама взятого в исходной пропорции 1:1 (в пересчете на г) не ведет к значительному изменению рН отхода за счет невозможности выделения большего количества углекислого газа в процессе гидролиза из-за неизменного количества ЖС в смеси КШ:ЖС (смесь № 4, 5);

- оптимальным соотношением ЭК к ЖС для протекания процесса гидролиза с наибольшим количеством образованного CO_2 является 1:10 (смесь №1);

- при увеличении концентрации ЖС к КШ не происходит значительных изменений рН отхода за счет невозможности адсорбции красным шламом большего количества выделенного углекислого газа при гидролизе ЭК и ЖС (смесь № 6, 7);

- уменьшение концентрации ЖС к КШ с 1:1 до 4:5 не ведет к значительному изменению щелочности отхода за счет достаточного количества выделяемого CO_2 для окисления бокситового остатка (смесь № 8, 9);

- значительное уменьшение пропорции жидкого стекла к красному шламу ведет к повышению значения водородного показателя отхода за счет меньшего выделения углекислого газа в процессе гидролиза этиленкарбоната и жидкого стекла и как следствие меньшая адсорбция углекислого газа красным шламом (смесь № 10, 11).

Таким образом, наилучшим соотношением является пропорция смеси № 9. Такая концентрация компонентов позволяет эффективнее других снизить водородный показатель красного шлама при меньших концентрациях добавляемых компонентов, за счет взаимодействия значительной части поверхности щелочных элементов с выделяющимся углекислым газом в процессе гидролиза ЭК с ЖС.

3.1.2 Влияние серной кислоты на изменение рН красного шлама

Еще одним способом нейтрализации щелочности отхода является его обработка раствором серной кислоты.

Нейтрализация красного шлама раствором серной кислоты была проведена в два этапа. На первом этапе была подготовлена взвесь, состоящая из сухого красного шлама и воды в соотношении 1:2. На втором этапе к полученной взвеси был добавлен технический 30-ти % раствор серной кислоты. Теоретический расчет необходимого количества серной кислоты для снижения водородного показателя бокситового остатка выполнялся по формулам 2.10 – 2.12.

Основным компонентом красного шлама отвечающего за высокую щелочность отхода является окись натрия, которая составляет 4,75% от общей массы КШ (табл. 4). Для проведения исследования на определение изменения водородного показателя бокситового остатка при добавлении 30-ти % серной кислоты плотностью 1,83 г/см³ взято 100 г пробы отхода. Исходя из этого были получены следующие значения m_1 , m_2 , $m_{(p-pa)}$, M_1 , M_2 , A_1 , A_2 :

A_1 – 4,75 % (концентрация Na_2O из табл. 2.1);

A_2 – 30 % (концентрация раствора серной кислоты);

M_1 – 61,98 г/моль (молярная масса оксида натрия);

M_2 – 98,08 г/моль (молярная масса серной кислоты);

m_1 – 4,75 г (масса Na_2O в 100 г красного шлама по сухому веществу);

m_2 – 7,52 г (масса чистого вещества в растворе серной кислоты необходимой для проведения нейтрализации отхода);

$m_{2(общ.)}$ – 25,07 г (масса 30-и % раствора серной кислоты необходимая для проведения нейтрализации отхода);

$V_{(p-pa)}$ – 12,8 мл (объем 30-ти % раствора серной кислоты необходимый для нейтрализации 100 г КШ).

Таким образом соотношение раствора серной кислоты к красному шламу по сухому веществу после теоретического расчета выведено, как 1:4 в пересчете на граммы. Далее было проведено эмпирическое исследование по изменению пропорции вводимого раствора серной кислоты во взвесь (соотношение красный шлам:вода, как 1:2) и влияние на изменение водородного показателя отхода (таблица 3.2).

Таблица 3.2 - Изменение pH красного шлама при обработке 30-ти % раствором серной кислоты

№	pH КШ _{исх}	Количество КШ для подготовки взеси (гр)	Количество воды для подготовки взеси (гр)	Количество раствора H ₂ SO ₄		pH КШ _{нейтр}
				мл	гр	
1	12,7	100	200	12,78	23,39	7,1
2		100	200	16,39	30,00	6,1
3		100	200	19,13	35,00	5,3
4		100	200	10,93	20,00	8,3
5		100	200	8,2	15,00	9,2

При нейтрализации красного шлама раствором серной кислоты образуются растворимые соли щелочных и щелочноземельных металлов, которые преимущественно находятся в отделенном слое супернатанта при осаждении взвеси в процессе отстаивания. Образованный слой супернатанта был удален механическим способом с помощью фильтрации. Процесс удаления супернатанта способствует минимизации возникновения высолов на поверхности бетонных образцов. Основная причина образования высолов это наличие нерастворимых или

малорастворимых солей в бетоне, которые в последствии ведут к повреждению изделия за счет возникновения микротрещин, влияющих на прочность и долговечность продукта.

Согласно данным эмпирического исследования, представленным в первом образце (таблица 3.2), теоретический расчет необходимого количества раствора серной кислоты для получения нейтрального значения водородного показателя отхода был выполнен верно.

Для установления влияния количества вводимого технического раствора H_2SO_4 на степень изменения pH бокситового остатка были выполнены исследования по уменьшению и увеличению концентрации серной кислоты к красному шламу по сухому веществу.

Таким образом установлено, что:

- увеличение концентрации вводимой серной кислоты во взвесь на основе красного шлама приводит к значительному снижению водородного показателя отхода ($pH > 7$) за счет протекания реакции ионного обмена со всеми сильнощелочными компонентами и присутствие избытка серной кислоты (смесь № 2, 3);

- уменьшение концентрации вводимой серной кислоты во взвесь на основе красного шлама приводит к недостаточному снижению значения pH бокситового остатка, за счет протекания реакции нейтрализации не всеми сильнощелочными компонентами (смесь № 4, 5).

Исходя из вышеизложенного, наилучшим соотношением для выполнения реакции нейтрализации является концентрация технического 30-ти % раствора H_2SO_4 в пересчете на граммы к КШ, как 1:4, что отображено в результатах теоретического расчета и эмпирического исследования (смесь № 1).

3.2 Проведение полного факторного эксперимента на установление влияния сырьевых компонентов на прочность бетона при проведении испытаний на сжатие

Для установления физико-механических характеристик готовых изделий в зависимости от количества содержания в них красного шлама был проведен полный факторный эксперимент (ПФЭ) на определение влияния концентрации сырьевых компонентов на прочность бетона при проведении испытаний на сжатие [3].

Проведение ПФЭ позволяет сократить количество экспериментов по определению зависимости концентрации бокситового остатка в цементной смеси на значение прочности на сжатие.

3.2.1 Выбор исходных сырьевых компонентов

Согласно ГОСТ 27006-2019 для изготовления бетонов марки М300, пропорции компонентов по сухому веществу, следующие: портландцемент М500 - 12,99%; песок - 41,74%; гравий/щебень - 45,27%. Также в стандарте для увеличения подвижности цемента, уменьшения количества вводимой воды и увеличения прочности рекомендуется добавление пластификатора

в количестве 0,001% от общей массы по сухому веществу. Для установления необходимости введения пластификатора было проведено опыты по методике, описанной в разделе 2.3.3, результаты которого отражены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Опыт № 1. Влияние пластификатора на прочность опытных образцов

№	Соотношение компонентов, % (по сух. в-ву)			Соотношение компонентов, % (от общ. массы)		Прочность на сжатие, Р (МПа)
	гидравлическое вяжущее (портландцемент)	щебень	песок	пластификатор	вода	
1	12,99	45,27	41,74	-	9,78	18,41
2	12,99	45,27	41,74	0,001	9,78	26,97

В результате установлено, что введение добавки в смесь для изготовления традиционных бетонов привело к увеличению прочности на сжатие на 41%, что является основанием использования ее в составе цементной смеси, в которой одним из компонентов является красный шлам.

Известно, что для изготовления бетонов марки М300, на практике, чаще всего используется соотношение цемента к песку и к щебню, как 1:3:5, но так как в исследовании используется бокситовый остаток, который ведет к разупрочнению готового изделия, для изготовления опытных образцов была взята пропорция 2:3:5. Установлено, что красный шлам обладает слабыми вяжущими свойствами в связи с чем, в цементной смеси, может быть использован в качестве наполнителя [30]. Для обоснования возможности применения бокситового остатка вместо песка было проведено исследование, по методике описанной в разделе 2.3.3, результаты которого отражены в таблице 3.4. В эксперименте были использованы: предварительно нейтрализованный красный шлам серной кислотой, портландцемент М500, песок, щебень и пластификатор.

Таблица 3.4 - Опыт № 2. Влияние красного шлама на прочность опытных образцов

№	Соотношение компонентов, %				Соотношение компонентов от общ. массы, %		Прочность на сжатие, Р (МПа)
	гидравлическое вяжущее (портландцемент)	щебень	песок	красный шлам, % в пересч. на сух. вещ-во	пласти- фикатор	вода	
1	20,00	50,00	30,00	-	0,001	8,94	26,92
2	20,00	50,00	15,00	15,00	0,001	20,00	28,66
3	20,00	50,00	-	30,00	0,001	27,36	32,24

Согласно результатам опыта № 2, полная замена песка на красный шлам ведет к повышению прочности бетона, что подтверждает возможность применения отхода.

После того как было установлено, что замена песка на красный шлам не ведет к разупрочнению материала, было проведено исследование на увеличение количества добавляемого бокситового остатка. Известно, что для изготовления бетонов марки М300,

рекомендуемое соотношение цемента к песку, как 1:3 или 1:4 согласно ГОСТ 30459-2008. Для достижения поставленной цели работы (максимальное использование отхода) была использована пропорция 1:4. В эксперименте по установлению влияния количества введенного красного шлама на прочностные характеристики опытных образцов была использована методика, описанная в разделе 2.3.3 (таблица 3.5). В качестве исходных материалов для изготовления бетонов были использованы: предварительно нейтрализованный серной кислотой красный шлам, портландцемент М500, песок и пластификатор.

Таблица 3.5 - Опыт № 3. Влияние красного шлама на прочность опытных образцов

№	Соотношение компонентов, % (по сух.в-ву)			Соотношение компонентов, % (от общ. массы)		Прочность на сжатие, Р (МПа)
	гидравлическое вяжущее (портландцемент)	песок	красный шлам, % в пересч. на сух. вещ-во	пласти-фикатор	вода	
1	20,00	80,00	-	0,001	9,06	25,64
2	20,00	40,00	40,00	0,001	26,47	33,77
3	20,00	-	80,00	0,001	31,67	23,84

По результатам опыта №3 установлено, что полная замена песка на красный шлам ведет к разупрочнению материала. При этом, отмечено, что при выборе пропорции песка к КШ как 1:1 для изготовления бетона наблюдается увеличение прочности на сжатие. Улучшение прочностных характеристик опытного образца №2 относительно других может быть объяснено тем, что красный шлам имеет более 96% в составе мелкодисперсных частиц (таблица 2.2), что ведет к уплотнению цементной смеси, уменьшению пористости готового изделия и как следствие к увеличению сопротивления при прочностных испытаниях [97]. В фазово-минералогическом составе бокситового остатка находятся такие составляющие как гидроалюмосиликат и алюмогетит, в количестве до 20% и 34%, соответственно, что также влияет на увеличение прочности из-за свойства к закономерному срастанию частиц и образования контактно-конденсационных связей [30].

Согласно ГОСТ 30459-2008 оптимальную дозировку добавки к цементной смеси подбирают экспериментальным путем, что является обоснованием проведения дополнительных испытаний на установление влияния количества вводимого пластификатора в цементную смесь на прочность опытных образцов. Для достоверности полученных результатов испытаний в стандарте отражена необходимость приготовления составов с тремя различными дозировками, соответствующими граничным значениям и середине интервала. Таким образом, в эксперименте, в качестве минимальной дозировки вводимой добавки принято соотношение, приведенное в ГОСТ 27006-2019, а именно 0,001%, за максимальную дозировку - 0,002%, а за середину интервала 0,0015%. Значение максимальной дозировки выбрано, согласно рекомендациям изготовителя используемой пластифицирующей добавки. В качестве исходных

материалов для проведения исследования были использованы: предварительно нейтрализованный красный шлам серной кислотой, портландцемент М500, песок и пластификатор. Работы была выполнена по методике, описанной в разделе 2.3.3. Результаты исследования отражены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Опыт № 4. Влияние красного шлама на прочность опытных образцов

№	Соотношение компонентов, % (по сух.в-ву)			Соотношение компонентов, % (от общ. массы)		Прочность на сжатие, Р (МПа)
	гидравлическое вяжущее (портландцемент)	песок	КШ, % в пересч. на сух. вещ-во	пластификатор	вода	
1	20,00	40,00	40,00	0,001	26,47	33,77
2	20,00	40,00	40,00	0,0015	25,89	35,24
3	20,00	40,00	40,00	0,002	25,04	36,68

По результатам исследования №4 установлено, что увеличение дозировки вводимой добавки к цементной смеси благоприятно влияет на увеличение прочности опытных образцов. Повышение прочности материала можно объяснить тем, что при применении большего количества пластификатора сокращается расход воды, необходимой для затворения цементной смеси.

Таким образом, основываясь на результаты проведенных экспериментов, в качестве исходных пропорций сырьевых материалов для изготовления цементной смеси были приняты компоненты и их соотношения, представленные в таблице 3.7.

Таблица 3.7 - Состав бетонной смеси для изготовления мелкозернистого бетона

Исходные материалы	Соотношение компонентов, % (по сух. в-ву)	Соотношение компонентов, % (от общ. массы)
Гидравлическое вяжущее (портландцемент) М500	20,00	14,8217
Строительный песок	40,00	29,6434
Красный шлам, % в пересч. на сух. вещ-во	40,00	29,6434
Пластификатор (торговая марка Cemmix)	-	0,0015
Вода	-	25,89

3.2.2 Установление влияния входных факторов. Планирование эксперимента первого порядка

Результаты ПФЭ позволяют получить представление о вероятном влиянии входных факторов на выходные параметры. Первым этапом в проведении полного факторного эксперимента является формирование матрицы планирования эксперимента, с помощью которой реализуется проработка всех возможных комбинаций влияния входящих факторов друг на друга и на выходной параметр. Для каждого фактора задается изначальное количественное или качественное значение параметра, данные для которого взяты из предварительно

установленных значений параметров, и два ограничивающих значения, которые отражают границы построения математической модели. Изначальное количественное или качественное значение параметра именуется центром плана, записывается в графу «0» и определяется по формуле 3.4. Ограничивающие значения фактора называются уровнями варьирования и обозначаются знаками «+1» при максимальном числовом значении параметра (верхний уровень), и «-1» при отражении минимального числового значения параметра (нижний уровень).

$$x_{nk}^0 = \frac{x_{nk}^+ + x_{nk}^-}{2}, \quad (3.4)$$

где nk – порядковый номер входного фактора, x_{nk}^+ - верхний уровень, x_{nk}^- - нижний уровень.

Планирование эксперимента таким способом называется ПФЭ типа 2^k .

Для разработки матрицы планирования эксперимента для строительных материалов на основе красного шлама было установлено три входных фактора (x_1, x_2, x_3), которые влияют на выходной параметр, а именно прочность. В качестве входных переменных факторов, влияющих на прочность, были выбраны количество вводимого: строительного песка (П), красного шлама (КШ), пластификатора от общей массы (Пл) и портландцемента (Ц). Фактор в виде процентного содержания от общей массы добавляемой воды (В) не учитывался, так как величина является неуправляемой. Для сокращения количества проведенных экспериментов входные факторы были отражены в виде соотношений:

$x_1(A)$ – отношение $\frac{П}{Ц}$ в пределах 0...4;

$x_2(B)$ – отношение $\frac{КШ}{Ц}$ в пределах 0...4;

$x_3(C)$ – отношение $\frac{Пл}{Об.м.}$ в пределах 0,001...0,002, где Об.м.=П+КШ+Ц+Пл+В (таблица 3.7).

На основании вышеизложенного была составлена таблица 3.8, отражающая исходные факторы, уровни их варьирования и зависимость кодированной переменной от натуральной. Интервал варьирования был и зависимость кодированной переменной от натуральной были определены по формулам 3.5 и 3.6, соответственно. Значения кодированных переменных находятся в диапазоне уровня варьирования факторов.

$$\lambda_{nk} = \frac{x_{nk}^+ - x_{nk}^-}{2}. \quad (3.5)$$

$$x_{nk} = \frac{K_{nk} - x_{nk}^0}{\lambda_{nk}}, \quad (3.6)$$

где K_{nk} -входной фактор в виде переменной.

Таблица 3.8 - Исходные факторы и уровни их варьирования

Входные факторы		Уровни варьирования			Интервал варьирования	Зависимость кодированной переменной от натуральной
В исходном виде	В виде переменных	-1	0	+1		
$\frac{П}{Ц}$	A	0	2	4	2	$x_1 = \frac{A - 2}{2}$
$\frac{КШ}{Ц}$	B	0	2	4	2	$x_2 = \frac{B - 2}{2}$
$\frac{Пл}{Об. м.}$	C	0,001	0,0015	0,002	0,0005	$x_3 = \frac{C - 0,0015}{0,0005}$

Для составления матрицы планирования было определено необходимое количество опытов по формуле 3.7:

$$N = 2^k = 2^3 = 8, \quad (3.7)$$

где k – количество входных факторов.

Далее была составлена матрица планирования эксперимента, в которой отображены: изучаемые факторы в виде переменных (x_0, x_1, x_2, x_3 , где x_0 – фиктивная переменная, имеющая значение во всех опытах +1 и соответствует коэффициенту b_0 , при расчете коэффициента регрессии), эффект взаимодействия переменных ($x_1x_2, x_1x_3, x_2x_3, x_1x_2x_3$), результаты серии опытов (отклик) (Y_1, Y_2, Y_3) и среднее значение отклика (\bar{Y}) (таблица 3.9). Результаты откликов получены при проведении испытаний на прочность на сжатие согласно ГОСТ 26633-2015, ГОСТ 10178-75 и отображены в МПа. Для получения откликов были использованы процентные соотношения составов, отраженных в графе «Изучаемые факторы в виде переменных».

Таблица 3.9 - Матрица планирования эксперимента

№	Изучаемые факторы в виде переменных				Эффект взаимодействия переменных				Отклик			Среднее значение отклика \bar{Y}
	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	Y_1	Y_2	Y_3	
1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	49,00	49,00	49,00	49,00
2	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	26,19	26,12	26,09	26,13
3	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	24,11	24,03	24,07	24,07
4	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	19,84	19,92	19,88	19,88
5	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	49,00	49,00	49,00	49,00
6	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	25,61	25,71	25,59	25,64
7	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	23,91	23,83	23,79	23,84
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	17,53	17,65	17,63	17,60

3.2.3 Установление влияния входных факторов. Вычисление коэффициентов регрессии и дисперсий и выведение уравнения регрессии

Для получения уравнения 3.8 отражающего влияние факторов на выходную величину изучаемых факторов, необходимо рассчитать коэффициенты уравнения регрессии при помощи метода наименьших квадратов по формулам 3.9 - 3.11.

$$Y_3 = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_mx_m, \quad (3.8)$$

где b_0 – среднее арифметическое параметров оптимизации (формула 3.9), b_1, b_2, b_m – коэффициенты, учитывающие воздействие одного или несколько факторов (формулы 3.10, 3.11).

$$b_0 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_0 \bar{Y}_i, \quad (3.9)$$

где n – количество опытов, i – номер опыта.

$$b_m = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{li} \bar{Y}_i, \quad (3.10)$$

где l – номер коэффициента.

$$b_m = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{li} x_{li} \bar{Y}_i, \quad (3.11)$$

Далее был проведен расчет коэффициентов по формулам 3.9 – 3.11, результат которого зафиксирован в таблице 3.10.

$$b_0 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_0 \bar{Y}_i = \frac{49 + 26,13 + 24,07 + 19,88 + 49 + 25,64 + 23,84 + 17,6}{8} = 29,395;$$

$$b_1 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{1i} \bar{Y}_i = \frac{-49 + 26,13 - 24,07 + 19,88 - 49 + 25,64 - 23,84 + 17,6}{8} = -7,083;$$

$$b_2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{2i} \bar{Y}_i = \frac{-49 - 26,13 + 24,07 + 19,88 - 49 - 25,64 + 23,84 + 17,6}{8} = -8,048;$$

$$b_3 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{3i} \bar{Y}_i = \frac{49 + 26,13 + 24,07 + 19,88 - 49 - 25,64 - 23,84 - 17,6}{8} = 0,375;$$

$$b_{12} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{1i} x_{2i} \bar{Y}_i = \frac{49 - 26,13 - 24,07 + 19,88 + 49 - 25,64 - 23,84 + 17,6}{8} = 4,475;$$

$$b_{13} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{1i} x_{3i} \bar{Y}_i = \frac{-49 + 26,13 - 24,07 + 19,88 + 49 - 25,64 + 23,84 - 17,6}{8} = 0,318;$$

$$b_{23} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{2j} x_{3j} \bar{Y}_j = \frac{-49 - 26,13 + 24,07 + 19,88 + 49 + 25,64 - 23,84 - 17,6}{8} = 0,253;$$

$$b_{123} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{1j} x_{2j} x_{3j} \bar{Y}_j = \frac{49 - 26,13 - 24,07 + 19,88 - 49 + 25,64 + 23,84 - 17,6}{8} = 0,195.$$

Таблица 3.10 - Коэффициенты регрессии

b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
29,395	-7,083	-8,048	0,375	4,475	0,318	0,253	0,195

Для оценки полученных коэффициентов на значимость необходимо определить выборочные дисперсии (формула 3.12), на основании которых рассчитывается дисперсия воспроизводимости (формула 3.13) и среднее квадратичное отклонение (формула 3.14). Результаты расчетов выборочных дисперсий отражены в таблице 3.11.

$$S_i^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (Y_{i1} - \bar{Y}_i)^2 \quad (3.12)$$

где m – количество опытов в серии. Пример расчета для серии 2 приведен ниже:

$$S_2^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (Y_2 - \bar{Y})^2 = \frac{1}{3-1} [(26,18 - 26,13)^2 + (26,12 - 26,13)^2 + (26,09 - 26,13)^2] = 0021.$$

Таблица 3.11 - Расчет выборочных дисперсий

№	Отклик			Среднее значение отклика	$(Y_{i1} - \bar{Y}_i)^2$	$(Y_{i2} - \bar{Y}_i)^2$	$(Y_{i3} - \bar{Y}_i)^2$	S_i^2
	Y_1	Y_2	Y_3	\bar{Y}				
1	49,00	49,00	49,00	49,00	0,0000000	0,0000000	0,0000000	0,0000000
2	26,19	26,12	26,09	26,13	0,0032111	0,0001778	0,0018778	0,0026333
3	24,11	24,03	24,07	24,07	0,0016000	0,0016000	0,0000000	0,0016000
4	19,84	19,92	19,88	19,88	0,0016000	0,0016000	0,0000000	0,0016000
5	49,00	49,00	49,00	49,00	0,0000000	0,0000000	0,0000000	0,0000000
6	25,61	25,71	25,59	25,64	0,0007111	0,0053778	0,0021778	0,0041333
7	23,91	23,83	23,79	23,84	0,0044444	0,0001778	0,0028444	0,0037333
8	17,53	17,65	17,63	17,60	0,0053778	0,0021778	0,0007111	0,0041333

$$S_y^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i^2 \quad (3.13)$$

$$S_y^2 = \frac{0,0000 + 0,0026333 + 0,0016 + 0,0016 + 0,0041333 + 0,0039 + 0,0037333 + 0,0041333}{8} = 0,0022292.$$

$$S_{KB} = \sqrt{\frac{S_y^2}{m \cdot n}} \quad (3.14)$$

$$S_{KB} = \sqrt{\frac{0,0022292}{3 \cdot 8}} = 0,009638.$$

Для получения уравнения регрессии необходимо проверить уровень значимости каждого коэффициента с помощью формулы 3.15:

$$|b_m| > S_{\text{кв}} \cdot t_{\text{кр}}, \quad (3.15)$$

где $t_{\text{кр}}$ – табличное значение критерия Стьюдента, которое определяется по числу степеней свободы и уровню значимости [20]. За уровень значимости принято $\alpha = 0,05$, число степеней свободы вычисляется, как: $n \cdot (m - 1) = 8 \cdot (3 - 2) = 16$.

$$|b_m| > 0,009638 \cdot 2,12 = 0,020432$$

Так как все коэффициенты по абсолютному значению больше, чем рассчитанная величина, то каждый из коэффициентов является значимым в связи с чем, уравнение регрессии примет следующий вид:

$$Y_3 = 29,395 - 7,083x_1 - 8,048x_2 + 0,375x_3 + 4,475x_1x_2 + 0,318x_1x_3 + 0,253x_2x_3 + 0,195x_1x_2x_3$$

Для проверки адекватности полученной модели необходимо рассчитать значение Фишера по формуле 3.16 и сравнить с табличным значением. В случае, если $F_{\text{табл.}} > F_{\text{расч.}}$, то модель считается адекватной. Табличное значение Фишера определяется по заданному уровню значимости ($\alpha = 0,05$) и по рассчитанным степеням свободы k_1 и k_2 (формулы 3.17, 3.18) [20].

$$F_{\text{расч.}} = \frac{S_{\text{ост.}}^2}{S_y^2}, \quad (3.16)$$

где $S_{\text{ост.}}^2$ – остаточная дисперсия (форм. 38).

$$k_1 = n - r, \quad (3.17)$$

где r – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии (без учета b_0).

$$k_2 = n(m - 1). \quad (3.18)$$

где j – номер строки, \tilde{Y}_{3j} – расчет уравнения регрессии для каждой строки с учетом знака фактора (таблица 3.12). Пример расчета \tilde{Y}_{3j} для 1 строки приведен ниже:

$$Y_3 = 29,395 - 7,083 \cdot (-1) - 8,048 \cdot (-1) + 0,375 \cdot 1 + 4,475 \cdot 1 + 0,318 \cdot (-1) + 0,253 \cdot (-1) + 0,195 \cdot 1.$$

После получения значения расчетного отклика был вычислен квадрат разницы расчетного отклика и среднего значения экспериментально полученного отклика. Результаты расчетов занесены в таблицу 3.12.

Таблица 3.12 - Расчёт отклонений вычисленной величины от среднего значения

№	Исследуемые факторы в виде переменных				Эффект взаимодействия переменных				Среднее значение отклика	Расчетный отклик	$(\tilde{Y}_{3j} - \bar{Y}_1)^2$
	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	\bar{Y}	\tilde{Y}_{3j}	
1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	49,000000	49,00	0
2	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	26,133333	26,13	$1,11 \cdot 10^{-5}$
3	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	24,070000	24,07	$5,04 \cdot 10^{-29}$
4	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	19,880000	19,88	$1,26 \cdot 10^{-29}$
5	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	49,000000	49,00	0

Продолжение таблицы 3.12

6	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	25,636667	25,64	$1,11 \cdot 10^{-5}$
7	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	23,843333	23,84	$1,11 \cdot 10^{-5}$
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	17,603333	17,60	$1,11 \cdot 10^{-5}$

Далее была вычислена остаточная дисперсия по формуле 3.19 и расчетное значение Фишера по формуле 3.16.

$$S_{\text{ост.}}^2 = \frac{m}{n-r} \sum_{i=1}^n (\tilde{Y}_{ij} - \bar{Y}_i)^2, \quad (3.19)$$

$$S_{\text{ост.}}^2 = \frac{3}{8-7} \cdot (0 + 1,11 \cdot 10^{-5} + 5,04 \cdot 10^{-29} + 1,26 \cdot 10^{-29} + 0 + 1,11 \cdot 10^{-5} + 1,11 \cdot 10^{-5} + 1,11 \cdot 10^{-5}) = 0,0001333.$$

$$F_{\text{расч.}} = \frac{0,0001333}{0,0022292} = 0,059813.$$

Согласно расчетам по формулам 3.16 – 3.18 и заданному уровню значимости табличное значение Фишера составило $F_{\text{табл.}} = 4,49$. Расчетное значение Фишера составило $F_{\text{расч.}} = 0,059813$, что удовлетворяет выражению $F_{\text{табл.}} > F_{\text{расч.}}$ и позволяет сделать вывод, что полученное уравнение регрессии адекватно описывает влияние входящих факторов на выходной параметр.

При интерпретации полученного уравнения регрессии было выделено следующее:

1. Наибольшее влияние на прочностные характеристики бетона оказывает соотношение песка к портландцементу и соотношение красного шлама к портландцементу, т.е. при увеличении процентного содержания цемента в смеси наблюдается увеличение прочности опытных образцов.

2. При увеличении соотношения красного шлама к цементу наблюдается уменьшение прочности.

3. Все заявленные входные факторы являются значимыми и оказывают существенное влияние на прочностные характеристики опытных образцов.

Для получения окончательного уравнения регрессии по формуле 3.8 закодированные переменные были преобразованы в натуральные и сокращены:

$$Y_3 = 29,395 - 7,083x_1 - 8,048x_2 + 0,375x_3 + 4,475x_1x_2 + 0,318x_1x_3 + 0,253x_2x_3 + 0,195x_1x_2x_3.$$

$$Y_3 = 29,395 - 7,083 \cdot \frac{A-2}{2} - 8,048 \cdot \frac{B-2}{2} + 0,375 \cdot \frac{C-0,0015}{0,0005} + 4,475 \cdot \frac{A-2}{2} \cdot \frac{B-2}{2} + 0,318 \cdot \frac{A-2}{2} \cdot \frac{C-0,0015}{0,0005} + 0,253 \cdot \frac{B-2}{2} \cdot \frac{C-0,0015}{0,0005} + 0,195 \cdot \frac{A-2}{2} \cdot \frac{B-2}{2} \cdot \frac{C-0,0015}{0,0005}.$$

$$Y_3 = 49,199 - 5,9645A - 6,3495B - 2C + 0,9725AB + 123AC + 58BC + 97,5ABC.$$

На основании полученного уравнения регрессии были построены зависимости влияния рассматриваемых факторов на выходной параметр. В качестве влияющих факторов

рассматривалось два показателя, значение для оставшегося показателя было принято из графы с центром плана таблицы 3.8.

Для получения зависимости прочности бетона от значений соотношений $\frac{\text{П}}{\text{Ц}}$ и $\frac{\text{КШ}}{\text{Ц}}$, было выведено следующее уравнение (формула 3.20):

$$Y_3 = 49,196 - 5,78A - 6,3408B + 1,11875AB, \quad (3.20)$$

где вместо входного фактора С было подставлено значение, соответствующее центру плана, а именно $C = \frac{\text{Пл}}{\text{Об.м.}} = 0,0015$ (таблица 3.8).

Графическое изображение уравнения регрессии при постоянном соотношении пластификатора относительно общей массы бетонной смеси показано на рисунке 3.1.

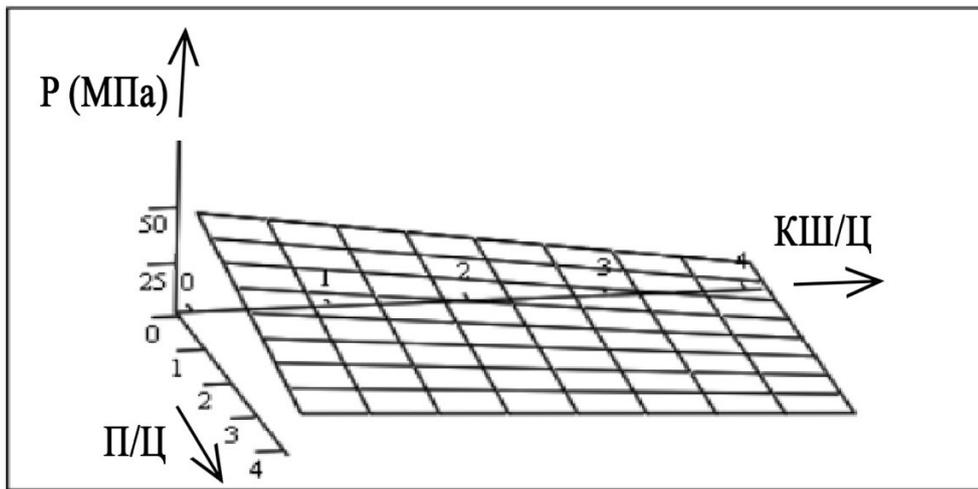


Рисунок 3.1 - Зависимость прочности бетона от соотношений $\frac{\text{П}}{\text{Ц}}$ и $\frac{\text{КШ}}{\text{Ц}}$

Согласно графику видно, что увеличение в бетоне количества содержания песка и красного шлама относительно портландцемента примерно одинаково сказываются на прочностных характеристиках готового изделия, снижая их. При этом отмечается, что большее влияние на снижение прочности оказывает увеличение количества содержания в бетоне красного шлама относительно портландцемента, чем строительного песка.

Для получения зависимости прочности бетона от значений соотношений $\frac{\text{П}}{\text{Ц}}$ и $\frac{\text{Пл}}{\text{Об.м.}}$, было выведено следующее уравнение (формула 3.21):

$$Y_3 = 36,5 - 4,0195A + 114C + 318AC, \quad (3.21)$$

где вместо входного фактора В было подставлено значение, соответствующее центру плана, а именно $B = \frac{\text{КШ}}{\text{Ц}} = 2$ (таблица 3.8).

Графическое изображение уравнения регрессии при постоянном соотношении красного шлама относительно портландцемента показано на рисунке 3.2.

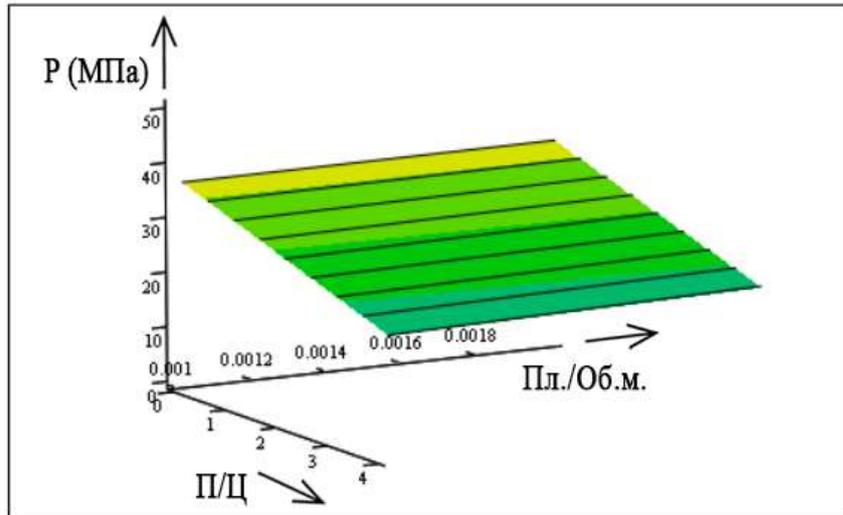


Рисунок 3.2 - Зависимость прочности бетона от соотношений $\frac{\text{Пл}}{\text{Ц}}$ и $\frac{\text{Пл}}{\text{Об.м.}}$

Согласно графику видно, что увеличение количества содержания пластификатора с 0,001 до 0,002 % относительно общей массы цементной смеси незначительно влияет на повышение прочности бетона, в тоже время увеличение количества содержания песка относительно цемента отрицательно сказывается на прочностных характеристиках.

Для получения зависимости прочности бетона от значений соотношений $\frac{\text{КШ}}{\text{Ц}}$ и $\frac{\text{Пл}}{\text{Об.м.}}$, было выведено следующее уравнение (формула 3.22):

$$Y_3 = 37,27 - 4,4045B + 244C + 253BC, \quad (3.22)$$

где вместо входного фактора В было подставлено значение, соответствующее центру плана, а именно $A = \frac{\text{П}}{\text{Ц}} = 2$ (таблица 3.8).

Графическое изображение уравнения регрессии при постоянном соотношении строительного песка относительно портландцемента показано на рисунке 3.3.

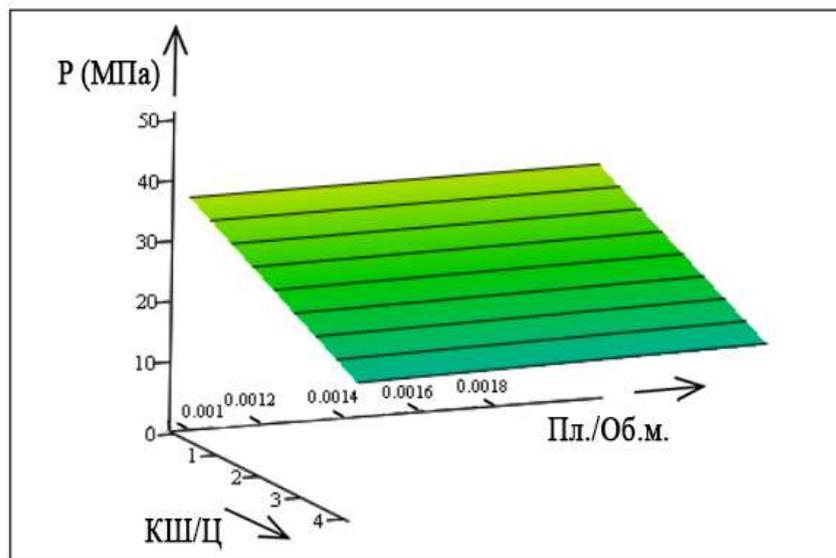


Рисунок 3.3 - Зависимость прочности бетона от соотношений $\frac{\text{КШ}}{\text{Ц}}$ и $\frac{\text{Пл}}{\text{Об.м.}}$

Изображенный график на рисунке 3.3 идентичен графику с рисунка 3.2 и отображает незначительное влияние на увеличение прочности бетона при увеличении количества содержания пластификатора с 0,001 до 0,002% относительно общей массы цементной смеси. При этом повышение содержания количества красного шлама относительно цемента оказывает отрицательное влияние на прочностные характеристики.

Согласно графику видно, что увеличение количества вводимого пластификатора незначительно влияет на повышение прочности бетона, в тоже время увеличение красного шлама отрицательно сказывается на прочностных характеристиках.

3.3 Зависимость физико-механических характеристик бетона от количества содержания красного шлама в цементной смеси

После получения уравнения регрессии были проведены экспериментальные исследования на определение влияния количества содержания красного шлама в цементной смеси на прочность бетона.

Для установления зависимости физико-механических характеристик бетона от количества вводимого отхода в композиционную смесь необходимо было подготовить несколько вариантов смеси с разным количеством содержания компонентов.

Для получения цементного теста сначала компоненты в сухом виде были перемешаны вручную. После, к полученной смеси была добавлена вода. В смесях с использованием пластификатора количество вводимой воды было разделено на две части, в одной из которых находилась добавка. Далее производилось механическое перемешивание и формование кубических образцов в разборной металлической форме размером 40x40x40 мм. Для каждого опытного состава было изготовлено 3 образца. Согласно ГОСТ 26633-2015 при достижении максимальной прочности на 28 сутки, готовые образцы испытывались на прочность на сжатие на гидравлическом прессе по ГОСТ 10180-2012. Полученные результаты приведены в таблице 3.13 [56]. Результаты прочностных испытаний отображены в виде усредненного значения испытанных образцов.

Таблица 3.13 - Прочностные характеристики опытных образцов

№	Соотношение компонентов, %				Соотношение компонентов от общ. массы, %		Прочность на сжатие, Р (МПа)
	гидравлическое вяжущее (портландцемент)	гравий/щебень	песок	КШ, % в пересч. на сух. вещ-во	пластификатор	вода	
1	20,00	50,00	30,00	-	-	9,92	19,09
2	20,00	50,00	30,00	-	0,001	8,94	26,92
3	20,00	50,00	-	30,00	-	25,00	17,6
4	20,00	50,00	-	30,00*	-	27,36	20,36
5	20,00	50,00	-	30,00*	0,001	25,04	32,24

Продолжение таблицы 3.13

6	20,00	50,00	15,00	15,00*	-	17,20	26,42
7	20,00	50,00	15,00	15,00*	0,001	20,00	28,66
8	20,00	-	40,00	40,00*	-	31,08	20,22
9	20,00	-	40,00	40,00*	0,001	26,47	33,77
10	20,00	-	30,00	50,00*	-	33,89	19,33
11	20,00	-	35,00	45,00*	-	32,69	19,78
12	20,00	-	45,00	35,00*	-	30,25	20,54
13	20,00	-	50,00	30,00*	-	29,01	20,75
14	20,00	-	25,00	55,00*	-	34,43	18,41
15	20,00	-	20,00	60,00*	-	35,87	14,02
16	20,00	-	15,00	65,00*	-	36,14	12,95
17	20,00	-	10,00	70,00*	-	37,38	10,38
18	20,00	-	5,00	75,00*	-	38,61	8,71
19	20,00	-	-	80,00*	-	40,54	7,51
20	20,00	-	-	80,00*	0,001	31,73	23,84
21	20,00	-	40,00	40,00*	0,0015	25,89	35,24
22	20,00	-	40,00	40,00*	0,002	25,09	35,59
23	20,00	-	40,00	40,00*	0,0025	24,35	36,01
24	20,00	-	40,00	40,00*	0,003	23,74	36,54
25	20,00	-	40,00	40,00*	0,0035	23,37	36,75
26	20,00	-	40,00	40,00*	0,004	23,11	36,96
27	20,00	-	40,00	40,00*	0,0045	23,00	37,03
28	20,00	-	40,00	40,00*	0,005	22,95	37,07

* - предварительная нейтрализация

По ГОСТ 27006-2019 соотношение компонентов для получения минимальной установленной прочности - 26 МПа (М300) соответствует соотношению компонентов для образцов № 2. Указанная прочность достигается при испытании материалов размерами 150x150x150 мм, у которых масштабный коэффициент на сжатие составляет – 1 (ГОСТ 10180-2012). В связи с тем, что образцы в исследовании изготовлены размерами меньше, а именно 40x40x40 мм, то для уточнения данных по испытаниям на прочность необходимо ввести масштабный коэффициент, равный 2,7, вычисленный по формуле 3.23 (ГОСТ 10180-2012).

$$K_j = \frac{R_{sj}^0}{R_{sj}}, \quad (3.23)$$

где R_{sj}^0 и R_{sj} средние значения прочности бетона в сериях базового и небазового размеров, вычисленные по результатам испытаний всех образцов серии.

Для классификации полученных изделий были проведены замеры изменения веса образцов при извлечении по истечению 3, 7 и 28 суток. Классификация бетонов была проведена после определения усредненной плотности (формула 3.24). Результаты измерений и расчетов согласно ГОСТ 25192- 2012 отображены в таблице 3.14.

$$\rho_{cp} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{V_i}, \quad (3.24)$$

где m – масса образца, V – объем образца, n – количество опытов в серии, i – номер опыта в серии.

Таблица 3.14 - Классификация опытных образцов

№	m , г									$\rho_{ср}$, кг/м ³	Классификация бетона
	1 серия образцов			2 серия образцов			3 серия образцов				
	3 сут.	7 сут.	28 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.		
1	-	141,28	139,46	-	144,96	142,95	-	148,13	146,69	2,235	D2200
2		150,35	149,48		152,16	150,11		155,54	154,06	2,363	D2400
3	-	144,94	133,03	-	144,78	138,09	-	137,35	130,40	2,091	D2100
4	-	145,32	134,01	-	144,35	138,15	-	140,97	136,85	2,130	D2100
5	135,27	131,57	127,82	134,67	130,49	127,13	135,10	130,49	127,92	1,994	D2000
6	143,21	141,00	140,21	142,87	141,03	139,84	143,13	141,75	140,34	2,190	D2200
7	144,05	142,04	141,59	140,29	138,55	138,07	145,12	144,32	142,93	2,201	D2200
8	132,39	130,39	126,93	131,13	129,70	127,17	132,69	130,72	128,50	1,993	D2200
9	134,10	132,54	130,78	134,09	132,88	130,75	133,10	131,32	129,68	2,038	D2000
10	126,38	121,56	118,34	126,83	121,45	118,65	126,82	121,49	121,42	1,867	D1900
11	129,81	127,54	124,31	129,83	127,68	124,33	129,87	127,34	124,66	1,944	D1900
12	145,61	138,21	130,45	145,31	138,67	130,53	145,61	138,15	130,51	2,039	D2000
13	152,21	143,87	134,21	150,64	142,87	135,07	151,75	141,62	135,79	2,110	D2100
14	122,02	119,34	114,49	121,87	119,22	114,68	121,78	119,16	114,52	1,790	D1800
15	117,35	113,98	106,46	118,01	114,21	106,87	117,65	114,13	106,99	1,668	D1700
16	111,03	109,34	98,56	111,02	109,38	98,61	111,46	109,54	98,71	1,541	D1500
17	-	106,54	93,54	-	106,86	93,67	-	106,77	93,87	1,464	D1500
18	-	104,32	88,34	-	104,41	88,54	-	104,21	88,49	1,382	D1400
19	-	102,25	82,34	-	103,21	84,01	-	102,98	83,79	1,303	D1300
20	113,76	103,98	100,82	114,25	106,29	104,03	114,14	102,91	101,24	1,594	D1600
21	135,01	133,54	129,64	132,45	131,12	129,95	133,54	132,05	130,54	2,032	D2000
22	134,87	132,89	129,87	133,54	132,89	130,12	133,87	132,54	131,55	2,039	D2000
23	134,21	132,45	130,02	135,07	133,32	131,01	135,02	133,21	132,06	2,047	D2000
24	134,57	132,04	130,05	135,64	133,34	131,24	134,56	132,67	130,87	2,043	D2000
25	134,65	132,65	130,11	135,24	133,54	131,23	134,94	133,66	131,21	2,045	D2000
26	134,21	132,11	129,87	135,01	133,21	131,04	134,84	132,98	131,05	2,041	D2000
27	134,05	132,06	129,99	133,87	131,54	129,54	134,25	133,01	131,06	2,034	D2000
28	134,25	132,55	126,96	131,08	130,51	124,83	134,22	133,37	124,26	1,959	D2000

Согласно результатам таблицы 3.14, включение более 40% красного шлама в состав цементной смеси снижает плотность готового изделия и позволяет классифицировать материал в категорию легких бетонов. Это может найти объяснение в том, что при увеличении количества добавляемого бокситового остатка увеличивается водопотребление цементной

смеси, в связи с чем в процессе сушки и испарения остаточной влаги наблюдается снижение веса бетона.

Согласно результатам, представленным в таблице 3.13, использование красного шлама в качестве одного из компонентов для цементного теста показало свою состоятельность.

Так:

Образец №2 был изготовлен с наиболее часто используемым на практике соотношением компонентов. Его прочность оказалась идентичной образцу №2 таблицы 3.3 и соответствует марке бетона М300.

Образец №1 изготовлен без включения пластификатора в цементную смесь, что демонстрирует снижение прочности на 41% относительно образца №2, что подтверждает правильность выполнения расчетов по формуле 3.24.

Образец №3 изготовлен с полной заменой песка на красный шлам без предварительной нейтрализации и включения пластификатора. Состав образца №3 идентичен составу образца №1. Согласно полученным результатам, при полной замене песка на бокситовый остаток наблюдается разупрочнение готового изделия из-за высокой щелочности отхода и возникновения ЩСР в готовом продукте.

Образец №4 изготовлен, как и образец №3, с полной заменой песка на красный шлам. В отличие от предыдущего состава, в цементную смесь был добавлен предварительно нейтрализованный серной кислотой отход. По результатам таблицы 3.13 наблюдается увеличение прочности на 15%. Повышение прочности может найти объяснение в образовании растворимых солей, которые в не больших концентрациях благоприятно влияют на механические свойства бетонов [191]. Также при добавлении нейтрализованного красного шлама в состав цементного теста наблюдается уменьшение потребления воды необходимой для затворения смеси и как следствие уменьшение объема усадки и увеличение прочности готового изделия.

Образец №5 изготовлен с добавлением пластификатора в цементную смесь, что демонстрирует увеличение прочности изделия на 58% относительно образца №4 и соответствует марке бетона М350. Улучшенные прочностные характеристики бетона обоснованы тем, что таким образом повышается подвижность цементного раствора с минимизацией добавления дополнительной воды в цементную смесь на основе красного шлама и уменьшается объем усадки готового изделия. Увеличение прочности относительно образца №2 может быть объяснено тем, что введение красного шлама в состав цементной смеси способствует уменьшению порообразования, за счет малой дисперсности частиц отхода. Также в составе бокситового остатка присутствуют гетит и алюмогетит, которые благоприятно влияют на механические свойства бетона.

Образец №6 изготовлен без добавления пластификатора и демонстрирует увеличение прочности относительно образца № 4 при уменьшении соотношения красного шлама к общей массе по сухому веществу.

Образец №7 показывает аналогичное образцам № 1 и №5 улучшение прочностных характеристик при введении пластификатора.

Образец №9 демонстрирует схожие значения прочности с образцом №5 при увеличении количества содержания песка и нейтрализованного красного шлама в цементной смеси и соответствует марке бетона М350.

Образцы №8, 10-19, выполненные без включения пластификатора в состав смеси, наглядно демонстрируют влияние процентного соотношения бокситового остатка относительно песка на прочность бетона (рисунок 3.4). Разупрочнение бетона можно объяснить тем, что при увеличении содержания красного шлама в цементной смеси повышается концентрация глинистых и пылевидных частиц, которые из-за своей высокоразвитой поверхности значительно повышают водопотребность цемента, что непосредственно влияет на степень сопротивления разрушения готового изделия [170].

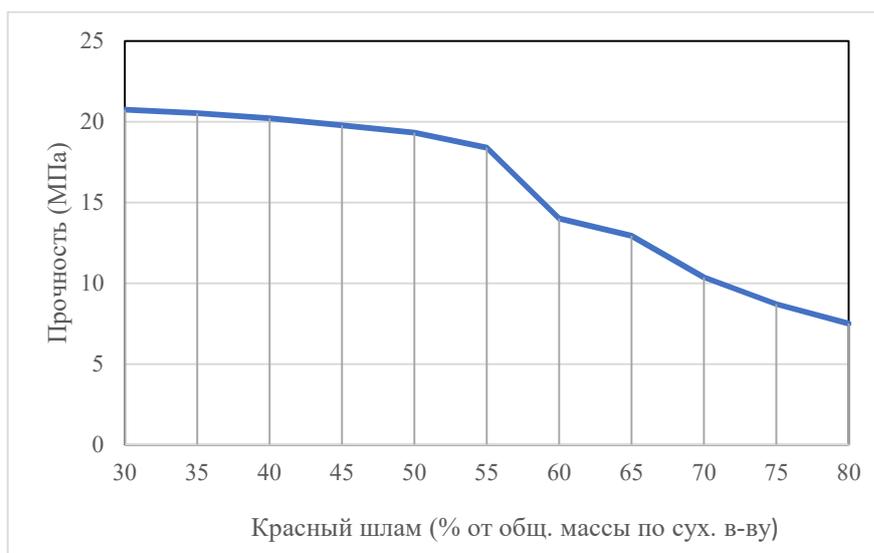


Рисунок 3.4 - Влияние содержания КШ на прочность бетонов

Образцы №8, 11, 12 демонстрируют схожие значения прочности. Согласно результатам таблицы предложенные составы обладают мало различающимися значениями водопотребности цементной смеси.

Образцы №9, 21-28 были изготовлены с разным процентным соотношением пластификатора относительно общей массы бетонной смеси для установления влияния количества введенной добавки на прочностные характеристики (рисунок 3.5). Согласно результатам исследования установлено, что увеличение количества добавляемого пластификатора ведет к повышению прочности готовых образцов. Это обосновано тем, что

введение пластификатора способствует снижению количества вводимой воды в цементную смесь и как следствие уменьшение объемной усадки при наборе прочности бетона.

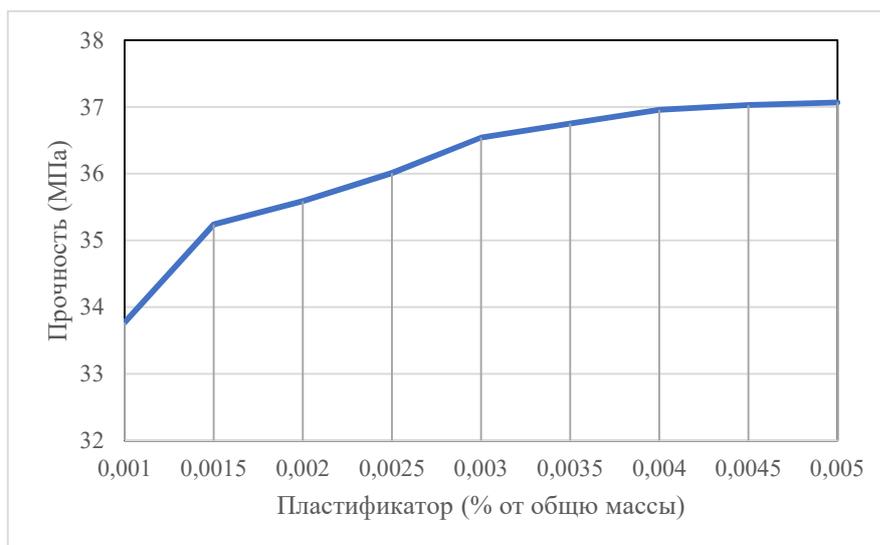


Рисунок 3.5 - Влияние содержания пластификатора на прочность бетонов

Образец № 20, по соотношению компонентов по сухому веществу, идентичен составу образца № 19. Установлено, что добавление пластификатора в воду перед затворением смеси, оказывает значительное влияние на прочностные характеристики готового изделия, улучшая их. Улучшение сопротивления материала разрушению почти в четыре раза может найти объяснение в том, что в заявленном соотношении компонентов был образован больший процент ускоряющих твердение сульфатных солей при нейтрализации красного шлама, которые при взаимодействии с пластификатором способствуют увеличению прочности.

На основании полученных результатов, отраженных в таблице 3.13, было смоделировано с помощью Design-Expert 13 наилучшее сочетание компонентов, в котором выполняется условие максимально возможного значения прочности на сжатие бетона при наибольшем включении красного шлама в цементный состав (рисунок 3.6). Пластификатор в данной модели использован не был. Также с помощью программы спрогнозировано возможное процентное соотношение компонентов, при котором возможно улучшить результат сопротивления разрушению при сжатии готового изделия (рисунок 3.7).

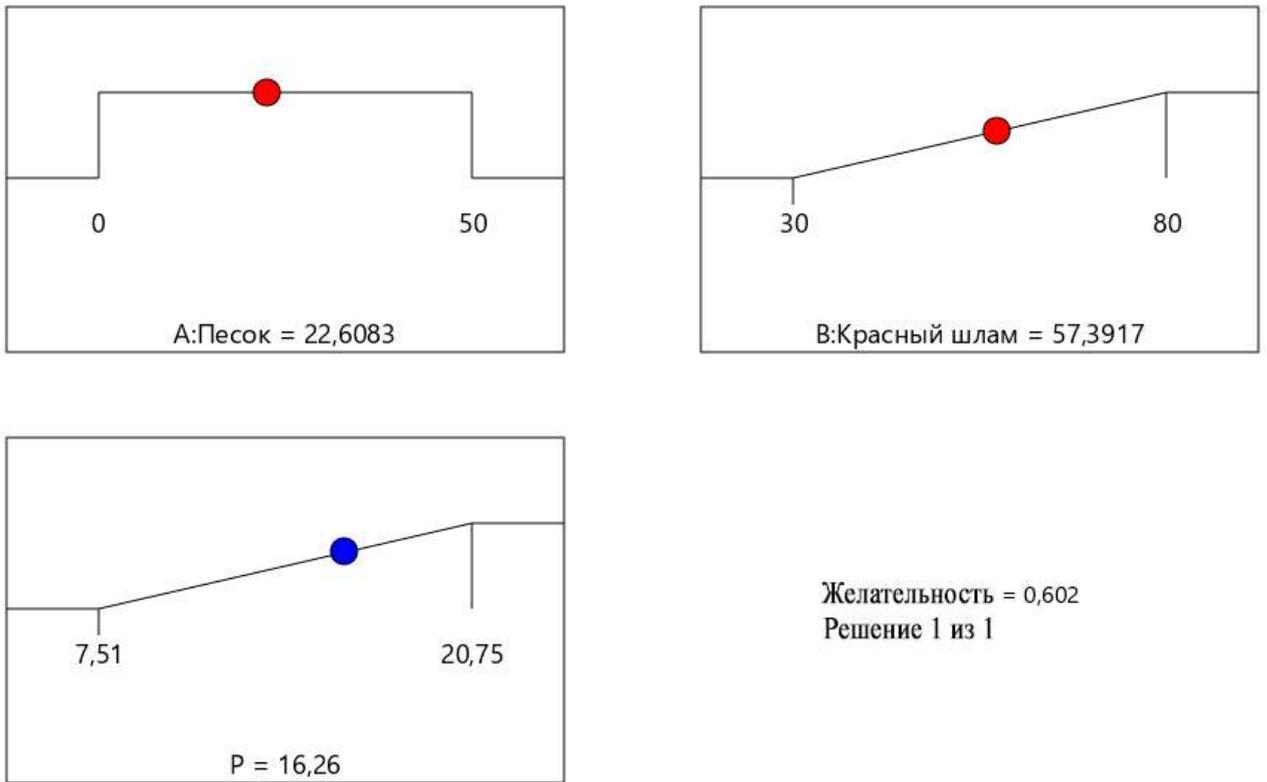


Рисунок 3.6 - Соотношение компонентов (% от общей массы по сухому веществу) для достижения наилучшего значения прочности

Кодирование компонентов: фактическое

Все выходящие факторы

● Построенные точки

X1 = A

X2 = B

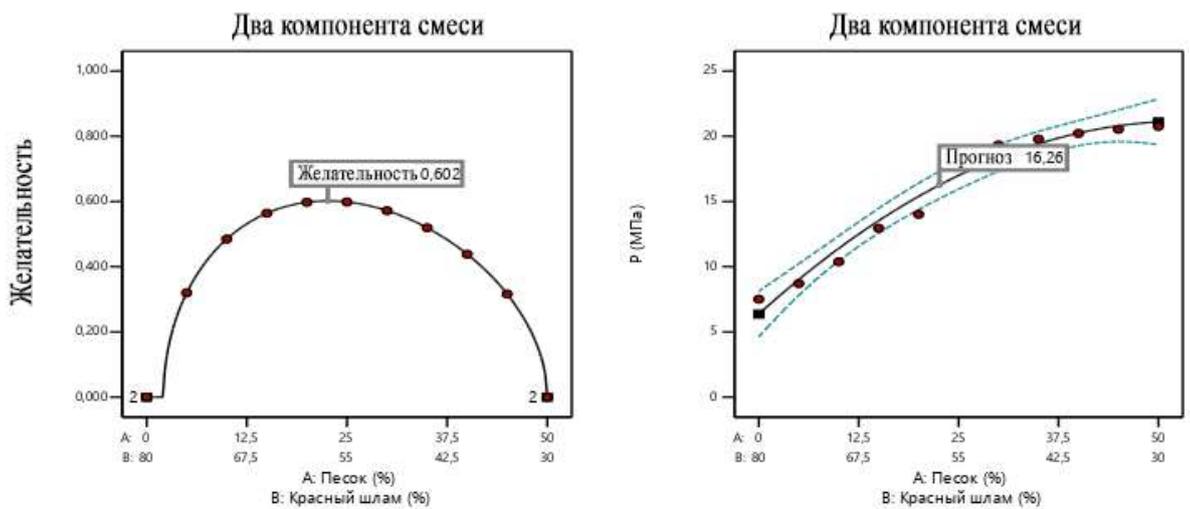


Рисунок 3.7 - Прогноз наилучшего соотношения компонентов (% от общей массы по сухому веществу) для достижения наилучшего значения прочности

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование красного шлама в составе строительных смесей для изготовления бетонов является реальным способом переработки отходов глинозёмного производства, в масштабах соизмеримых с огромным количеством их накопления в шламохранилищах. Возможность частичной или полной замены гравия/щебня и/или песка бокситовым остатком удешевляет производство бетонных изделий, что является еще одним преимуществом использования красного шлама в составе строительных смесей [56].

3.4 Выводы по главе 3

В третьей главе представлены исследования по снижению водородного показателя красного шлама и установлению физико-механических характеристик готовых изделия от количества содержания в них отхода. Был проведен полный факторный эксперимент на определение влияния сырьевых компонентов на прочность бетонов. По результатам проведенных исследований и выполненных расчетов можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что наилучшим способом нейтрализации щелочности красного шлама является обработка отхода кислотой, а именно H_2SO_4 . При окислении бокситового остатка образуются растворимые соли щелочных и щелочноземельных металлов в отделенном слое супернатанта, которые удаляются для минимизации возникновения высолов на поверхности бетонных образцов. Рассчитанная концентрация добавляемой кислоты к КШ по сухому веществу для получения нейтрального водородного показателя отхода установлена как 1:4 в пересчете на граммы.

2. Выведено уравнение регрессии, определяющее влияние сырьевых компонентов на прочность готового изделия. Установлено, что все заявленные факторы влияния являются значимыми, но наибольшее влияние на способность сопротивляться разрушению при сжатии оказывает соотношение красного шлама к цементу и соотношение песка к цементу, т. е. при увеличении процентного содержания цемента в смеси наблюдается увеличение прочности опытных образцов. Отмечено, что наибольшее влияние на прочностные характеристики бетона оказывает количество вводимого бокситового остатка, чем песка.

3. На прочность композиционных материалов на основе красного шлама влияет предварительная нейтрализация бокситового остатка и процентное соотношение добавляемого пластификатора. При предварительной обработке отхода наблюдается увеличение прочности на 15%, введение добавки в цементную смесь способствует повышению прочности на 41% и более.

4. Включение в состав композиционного материала более 40% красного шлама ведет к уменьшению плотности и как следствие прочности готового изделия из-за увеличения водопоглощения смеси при затворении.

5. Образование растворимых солей при нейтрализации щелочности красного шлама способствует увеличению прочности бетона при взаимодействии с добавляемым пластификатором к цементной смеси.

6. Водопотребность цементной смеси, в состав которой входит бокситовый остаток, возможно уменьшить за счет увеличения количества вводимого пластификатора на 0,001% от общей массы.

ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ШЛАМОВО-ТОРФЯНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В КАЧЕСТВЕ ПОЧВОУЛУЧШИТЕЛЕЙ

В главе описаны результаты применения красного шлама в качестве компонента шламово-торфяных гранул. Проанализирована возможность применения разработанных композиций в качестве почвоулучшителей для восстановления истощенных земель [56]. Выбрано оптимальное соотношение компонентов, позволяющее получить смесь с $pH=7$ и достаточной прочностью для транспортировки полученных материалов. Проведены экономические расчеты конкурентоспособности предлагаемых композиционных материалов.

С увеличением хозяйственной деятельности и, как следствие, повышением нагрузки на земли, наблюдается увеличение деградации почв не только в России, но и в мире [5]. Причинами истощения земель является нехватка гумуса в почвах, водная и ветровая эрозия, заболачивание, опустынивание, засоление [32]. Среди вышеперечисленного количество гумуса в почвах является основным показателем, определяющим плодородность почв. Отмечается, значительное снижение его содержания в большинстве почв России (на 25-50%), что ведет к образованию и протеканию процесса дегумификации. Также наблюдается уменьшения содержания в грунтах полезных элементов, таких как: N, P, K [36]. Модификацию почв, с целью повышения плодородности, проводят путем введения удобрений. По данным Росстата о количестве производимой продукции в год наибольшее распространение получили минеральные удобрения, главным недостатком которых является отрицательное воздействие на почву при их продолжительном применении [23, 75]. Органические же удобрения лишены этого недостатка.

В последние годы в России наблюдается существенный рост производства удобрений, как минеральных, так и органических, что создает благоприятную основу для потенциального использования красного шлама в качестве их сырьевой составляющей [23]. Отход, благодаря высокой удельной поверхности частиц, обладает хорошими сорбционными свойствами, что делает его перспективным для рекультивации нарушенных земель. Добавление щелочного красного шлама в кислые почвы положительно влияет на их нейтрализацию, а наличие в составе отхода необходимых для растений элементов, таких как калий и натрий, благоприятно сказывается на обогащении «бедных» земель.

При оценке комитетом совета Федерации по аграрно-продовольственной политике и природопользованию в 2020 году было отмечено, что уже более 25 лет наблюдается ежегодный отрицательный баланс основных элементов минерального питания растений. Также отмечается сокращение (более чем в 3 раза) использования органического удобрения для восстановления плодородия земель. При этом торф, как органическое сырье, богатое гумусом, используется в решении проблемы истощения земель крайне ограничено [38]. Так как он в исходном

состоянии обладает высокой кислотностью и отрицательно влияет на качество возвращённых растений [36, 37].

4.1 Взаимная нейтрализация компонентов шламово-торфяной композиции

Известно, что красный шлам является высокощелочным отходом и при его непосредственном внесении в грунт с нейтральным водородным показателем способствует щелочному загрязнению окружающей среды [69]. В этой связи является очевидной необходимостью его предварительная обработка. Как было описано в разделе 1.4.4.3, одним из способов снижения водородного показателя отхода является добавление к нему компонента с $pH < 7$, которым может быть торф, имеющий кислотность около 2,7 - 4,2 [56]. Для определения влияния торфа при его смешении с красным шламом на изменение водородного показателя полученной композиционной смеси было проведено экспериментальное исследование на установление зависимости степени изменения pH.

Для получения композиции с нейтральным водородным показателем были использованы: красный шлам ($pH = 12,5$) (табл. 5) и торфяное сырье верхового типа ($pH = 3,5$) (таблица 2.3) при исходной влажности 30% и 80%, соответственно. Для определения рационального соотношения компонентов были подготовлены различные варианты композиционной смеси. В качестве исходного соотношения компонентов было принято соотношение 1:1 в пересчете на сухое вещество. Приготовление однородной смеси производилось после предварительного механического измельчения торфяного сырья в дисковой кольцевой вибромельнице и ручного измельчения высушенного красного шлама в ступке. После смешения компонентов был определен водородный показатель (таблица 4.1) [56].

Таблица 4.1 - Изменение pH композиции на основе красного шлама и верхового торфа

№	Состав масс., кг		Соотношение компонентов, %		Соотношение компонентов по сух. в-ву, %		pH композиции
	КШ	торф	КШ	торф	КШ	торф	
1	0,56	2,00	22	78	50,00	50,00	7,0
2	0,53	2,00	21	79	48,20	51,80	7,0
3	0,50	2,00	20	80	46,70	53,30	7,0
4	0,47	2,00	19	81	45,08	54,92	6,5
5	0,44	2,00	18	82	43,45	56,55	6,5
6	0,41	2,00	17	83	41,75	58,25	6,0
7	0,60	2,00	23	77	51,11	48,89	7,0
8	0,63	2,00	24	76	52,50	47,50	7,0
9	0,67	2,00	25	75	53,7	46,3	7,0
10	0,70	2,00	26	74	55,15	44,85	7,5
11	0,74	2,00	27	73	56,42	43,58	7,5
12	0,78	2,00	28	72	57,65	42,35	8,0

Эффект взаимной нейтрализации объясняется тем, что кислоты, образованные в процессе гумификации и минерализации торфа, вступают в реакцию со щелочными компонентами отхода [72]. При этом предварительное измельчение компонентов также положительно влияет на изменение водородного показателя композиции и способствует увеличению содержания гуминовых и фульвокислот с образованием оксигуматов, являющиеся стимуляторами взращивания и роста растений [48].

Согласно результатам таблицы 4.1 следует, что:

- при уменьшении процентного содержания торфа в смеси наблюдается повышение щелочности композиции за счет протекания неполной реакции нейтрализации (смеси № 10-12);
- при увеличении процентного содержания торфа в смеси наблюдается увеличение кислотности композиции за счет протекания реакции нейтрализации со всеми сильнощелочными компонентами отхода и излишнее окисление остальных слабощелочных и нейтральных компонентов КШ (смеси №4-6).

Таким образом, для достижения необходимого нейтрального значения рН смеси процентное содержание красного шлама по сухому веществу должно варьироваться в диапазоне 46,7-53,7%, а торфа в диапазоне 46,3% и 53,3,% что соответствует соотношению компонентов КШ/торф как 0,88-1,16:1 (смеси № 1-3, 7-9).

4.2 Проведение полного факторного эксперимента на установление влияния сырьевых компонентов на прочность гранул при проведении испытаний на сжатие и крошимость

Как отмечалось выше, ежегодно наблюдается уменьшение запасов гумуса, в результате чего происходит истощение ресурсов земли [36]. В качестве улучшения состояния почв предлагается применение шламово-торфяной композиции. Важными эксплуатационными параметрами заявленной композиции являются её статическая прочность и крошимость. В этой связи для изучения влияния исходных компонентов на прочностные значения готовых изделий (гранул) была использована методика планирования эксперимента и проведения полного факторного эксперимента [3]. Проведение ПФЭ позволит сократить количество экспериментов для получения адекватной модели зависимости влияния концентрации отхода в шламово-торфяной композиции на значение статической прочности и крошимости.

4.2.1 Выбор исходных сырьевых компонентов

На примере композиционных материалов для строительства установлено, что процентное соотношение бокситового остатка и значение водородного показателя напрямую влияет на прочность готового изделия (таблица 3.13). Также в процессе проведения аналитического и эмпирического исследований было установлено, что добавление необработанного КШ в почву в значительном количестве способствует щелочному загрязнению

окружающей среды, а использование кислого торфа отрицательно сказывается на качестве возвращённых растений [36, 37, 100]. В этой связи для получения прочных гранул предлагаемой композиции с $pH=7$ были использованы соотношения исходных компонентов, соответствующие смесям 1-3 и 7-9 таблицы 4.1. Для установления влияния количества красного шлама в смеси на прочностные характеристики гранул были использованы методика получения шламово-торфяной смеси, описанная в разделе 2.3.4 и методики определения статической прочности гранул и крошимости, описанные в разделе 2.4. Результаты исследования отражены в таблице 4.2. В эксперименте были использованы красный шлам с исходной влажностью 30% и $pH = 12,5$ и торфяное сырьё верхового типа с исходной влажностью 80% и $pH = 3,5$.

Таблица 4.2 - Изменение прочностных характеристик исследуемых композиций

№	Состав масс., кг		Соотношение компонентов, %		Соотношение компонентов по сух. в-ву, %		Крошимость, %	Статическая прочность, МПа
	КШ	торф	КШ	торф	КШ	торф		
1	0,56	2,00	22	78	50,00	50,00	5,0 %	1,65
2	0,53	2,00	21	79	48,20	51,80	4,5 %	1,72
3	0,50	2,00	20	80	46,70	53,30	4,0 %	1,80
4	0,60	2,00	23	77	51,11	48,89	5,2 %	1,60
5	0,63	2,00	24	76	52,50	47,50	5,35 %	1,55
6	0,67	2,00	25	75	53,70	46,30	5,5 %	1,48

Согласно результатам исследования установлено, что увеличение количества красного шлама в шламово-торфяной композиции способствует незначительному уменьшению статической прочности, а также повышает степень крошимости гранул. Для получения исчерпывающих данных о влиянии отхода на механические свойства изделия был проведен ПФЭ, за центр плана которой были приняты значения соотношений компонентов, соответствующих смеси № 6 таблицы 4.2. Выбор концентраций обоснован наибольшим количеством содержания красного шлама в композиции.

4.2.2 Установление влияния входных факторов. Планирование эксперимента первого порядка

Для установления влияния входных факторов была сформирована матрица планирования эксперимента ПФЭ типа 2^k . В связи с тем, что исследуются два выходных параметра, то было составлено две матрицы планирования.

Для разработки матрицы планирования эксперимента для шламово-торфяных композиций было установлено два входных фактора (x_1, x_2), которые влияют на выходный параметр, а именно статическую прочность и крошимость. В качестве входных переменных факторов были выбраны процентные соотношения компонентов по сухому веществу: верхового торфа (Т) - x_1 и красного шлама (КШ) - x_2 .

x_1 – долевое содержание торфа в композиции общим весом по сухому веществу 1 кг в пределах 0,393...0,533;

x_2 – долевое содержание красного шлама в композиции общим весом по сухому веществу 1 кг в пределах 0,467...0,607;

Центр плана, уровни их варьирования и зависимость кодированной переменной от натуральной были определены по формулам 3.4 - 3.6. Результаты расчетов для двух входных факторов отражены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Исходные факторы и уровни их варьирования

Входные факторы	Уровни варьирования			Интервал варьирования	Зависимость кодированной переменной от натуральной
	В исходном виде	-1	0		
Т	0,393	0,463	0,533	0,07	$x_1 = \frac{T - 0,463}{0,07}$
КШ	0,467	0,537	0,607	0,07	$x_2 = \frac{КШ - 0,537}{0,07}$

Для составления матрицы планирования было определено необходимое количество опытов для первой и второй математической модели по формуле 3.7:

$$N = 2^k = 2^2 = 4$$

Далее было составлено 2 матрицы планирования эксперимента, в которой отображены изучаемые факторы в виде переменных ($x_{0(1)}$, $x_{1(1)}$, $x_{2(1)}$ – для первого выходного фактора и $x_{0(2)}$, $x_{1(2)}$, $x_{2(2)}$ – для второго), эффект взаимодействия переменных ($x_{1(1)}x_{2(1)}$ – для первого выходного фактора и $x_{1(2)}x_{2(2)}$ – для второго), результаты серии опытов (отклик) ($Y_{1(1)}$, $Y_{2(1)}$, $Y_{3(1)}$ – для первого выходного фактора и $Y_{1(2)}$, $Y_{2(2)}$, $Y_{3(2)}$ – для второго) и среднее значение отклика ($\bar{Y}_{(1)}$ – для первого выходного фактора и $\bar{Y}_{(2)}$ – для второго) (таблицы 4.4, 4.5). Определение статической прочности (первого выходного параметра) было выполнено согласно ГОСТу 21560.2.82. Определение крошимости (второго выходного параметра) было выполнено по методике, описанной в разделе 2.4, степень крошимости рассчитана по формуле 2.16.

Таблица 4.4 - Матрица планирования эксперимента для первого выходного фактора

№	Изучаемые факторы в виде переменных			Эффект взаимодействия переменных	Отклик			Среднее значение отклика
	x_0	x_1	x_2		x_1x_2	$Y_{1(1)}$	$Y_{2(1)}$	
1	+1	+1	+1	+1	1,53	1,52	1,53	1,527
2	+1	-1	+1	-1	0,71	0,70	0,72	0,710
3	+1	+1	-1	-1	1,80	1,78	1,77	1,783
4	+1	-1	-1	+1	1,00	0,99	1,02	1,003

Таблица 4.5 - Матрица планирования эксперимента для второго выходного фактора

№	Изучаемые факторы в виде переменных			Эффект взаимодействия переменных	Отклик			Среднее значение отклика
	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	$Y_{1(2)}$	$Y_{2(2)}$	$Y_{3(2)}$	$\bar{Y}_{(2)}$
1	+1	+1	+1	+1	5,48	5,5	5,45	5,477
2	+1	-1	+1	-1	20,07	19,99	20,03	20,030
3	+1	+1	-1	-1	4,1	4,12	4,15	4,123
4	+1	-1	-1	+1	8,79	8,87	8,82	8,827

4.2.3 Установление влияния входных факторов. Вычисление коэффициентов регрессии и дисперсий и выведение уравнения регрессии

Для получения уравнения регрессии (формула 3.8) были рассчитаны коэффициенты регрессии по формулам 3.9 – 3.11 и занесены в таблицу 4.6.

Коэффициенты регрессии для определения влияния факторов на первую выходную величину:

$$b_{0(1)} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{0j} \bar{Y}_{i(1)} = \frac{1,527 + 0,71 + 1,783 + 1,003}{4} = 1,256;$$

$$b_{1(1)} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{1j} \bar{Y}_{i(1)} = \frac{1,527 - 0,71 + 1,783 - 1,003}{4} = 0,399;$$

$$b_{2(1)} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{2j} \bar{Y}_{i(1)} = \frac{1,527 + 0,71 - 1,783 - 1,003}{4} = -0,138;$$

$$b_{12(1)} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{1j} x_{2j} \bar{Y}_{i(1)} = \frac{1,527 - 0,71 - 1,783 + 1,003}{4} = 0,009.$$

Коэффициенты регрессии для определения влияния факторов на вторую выходную величину:

$$b_{0(2)} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{0j} \bar{Y}_{i(2)} = \frac{5,477 + 20,03 + 4,123 + 8,827}{4} = 9,614;$$

$$b_{1(2)} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{1j} \bar{Y}_{i(2)} = \frac{5,477 - 20,03 + 4,123 - 8,827}{4} = -4,814;$$

$$b_{2(2)} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{2j} \bar{Y}_{i(2)} = \frac{5,477 + 20,03 - 4,123 - 8,827}{4} = 3,139;$$

$$b_{12(2)} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{1j} x_{2j} \bar{Y}_{i(2)} = \frac{5,477 - 20,03 - 4,123 + 8,827}{4} = -2,463.$$

Таблица 4.6 - Коэффициенты регрессии

Для расчета зависимости статистической прочности				Для расчета зависимости крошимости			
$b_{0(1)}$	$b_{1(1)}$	$b_{2(1)}$	$b_{12(1)}$	$b_{0(2)}$	$b_{1(2)}$	$b_{2(2)}$	$b_{12(2)}$
1,256	0,399	-0,138	0,009	9,614	-4,814	3,139	-2,463

Для оценки полученных коэффициентов на значимость были определены выборочные дисперсии, дисперсия воспроизводимости, среднее квадратичное отклонение (форм. 3.12 – 3.14). Результаты расчетов выборочных дисперсий отражены в таблицах 4.7 и 4.8.

$$S_{2(1)}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (Y_{1(i)} - \bar{Y}_{(1)})^2 = \frac{1}{3-1} [(1,53 - 1,527)^2 + (1,52 - 1,527)^2 + (1,53 - 1,527)^2] = 3,333 \cdot 10^{-5}.$$

Таблица 4.7 - Расчет выборочных дисперсий для первого выходного фактора

№	Отклик			Среднее значение отклика $\bar{Y}_{(1)}$	$(Y_{1(1)} - \bar{Y}_{(1)})^2$	$(Y_{2(1)} - \bar{Y}_{(1)})^2$	$(Y_{3(1)} - \bar{Y}_{(1)})^2$	$S_{i(1)}^2$
	$Y_{1(1)}$	$Y_{2(1)}$	$Y_{3(1)}$					
1	1,53	1,52	1,53	1,527	$1,111 \cdot 10^{-5}$	$4,444 \cdot 10^{-5}$	$1,111 \cdot 10^{-5}$	$3,333 \cdot 10^{-5}$
2	0,71	0,70	0,72	0,710	0,000	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$
3	1,80	1,78	1,77	1,783	$2,778 \cdot 10^{-4}$	$1,111 \cdot 10^{-5}$	$1,778 \cdot 10^{-4}$	$2,333 \cdot 10^{-4}$
4	1,00	0,99	1,02	1,003	$1,111 \cdot 10^{-5}$	$1,778 \cdot 10^{-4}$	$2,778 \cdot 10^{-4}$	$2,333 \cdot 10^{-4}$

$$S_{2(2)}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (Y_{1(2)} - \bar{Y}_{(2)})^2 = \frac{1}{3-1} [(5,48 - 5,477)^2 + (5,5 - 5,477)^2 + (5,45 - 5,477)^2] = 0,000633.$$

Таблица 4.8 - Расчет выборочных дисперсий для второго выходного фактора

№	Отклик			Среднее значение отклика $\bar{Y}_{(2)}$	$(Y_{1(2)} - \bar{Y}_{(2)})^2$	$(Y_{2(2)} - \bar{Y}_{(2)})^2$	$(Y_{3(2)} - \bar{Y}_{(2)})^2$	$S_{i(2)}^2$
	$Y_{1(2)}$	$Y_{2(2)}$	$Y_{3(2)}$					
1	5,48	5,5	5,45	5,477	$1,111 \cdot 10^{-5}$	$5,444 \cdot 10^{-4}$	$7,111 \cdot 10^{-4}$	0,000633
2	20,07	19,99	20,03	20,030	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,001600
3	4,1	4,12	4,15	4,123	$5,444 \cdot 10^{-4}$	$1,111 \cdot 10^{-5}$	$7,111 \cdot 10^{-4}$	0,000633
4	8,79	8,87	8,82	8,827	$1,344 \cdot 10^{-3}$	$1,878 \cdot 10^{-3}$	$4,444 \cdot 10^{-5}$	0,001633

$$S_{y(1)}^2 = \frac{3,333 \cdot 10^{-5} + 1,00 \cdot 10^{-4} + 2,333 \cdot 10^{-4} + 2,333 \cdot 10^{-4}}{4} = 1,5 \cdot 10^{-4}.$$

$$S_{y(2)}^2 = \frac{0,000633 + 0,001600 + 0,000633 + 0,001633}{4} = 0,001125.$$

$$S_{\text{КВ}(1)} = \sqrt{\frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 4}} = 3,536 \cdot 10^{-3}.$$

$$S_{\text{КВ}(2)} = \sqrt{\frac{0,001125}{3 \cdot 4}} = 9,682 \cdot 10^{-3}.$$

Для получения уравнения регрессии были проверены уровни значимости каждого коэффициента с помощью формулы 3.15. Табличное значение критерия Стьюдента было

определено по числу степеней свободы ($n \cdot (m - 1) = 4 \cdot (3 - 1) = 8$) и уровню значимости ($\alpha = 0,05$) [20].

$$|b_{m(1)}| > 3,536 \cdot 10^{-3} \cdot 2,306 = 8,153 \cdot 10^{-3}.$$

$$|b_{m(2)}| > 9,682 \cdot 10^{-3} \cdot 2,306 = 0,022328.$$

Далее было проведено сравнение рассчитанных коэффициентов регрессии для каждого выходного фактора с рассчитанными величинами, соответственно. Установлено, что все коэффициенты по абсолютному значению для каждого выходного фактора больше рассчитанных величин, соответствующих выходным факторам, в связи с чем все коэффициенты являются значимыми и уравнение регрессии (формула 4.1 и 4.2) для каждого выходного фактора принимает следующий вид:

$$Y_{э(1)} = 1,256 + 0,399x_{1(1)} - 0,138x_{2(1)} + 0,009x_{1(1)}x_{2(1)} \quad (4.1)$$

$$Y_{э(2)} = 9,614 - 4,814x_{1(2)} + 3,139x_{2(2)} - 2,463x_{1(2)}x_{2(2)} \quad (4.2)$$

Для проверки адекватности полученных моделей по формуле 3.16 было рассчитано значение Фишера и проведено сравнение с табличным значением. Для проведения сравнения были вычислены по формулам 3.17 и 3.18 степени свободы k_1 и k_2 и остаточная дисперсия (формула 3.19).

Для расчета остаточной дисперсии был вычислен квадрат разницы расчетного отклика и среднего значения экспериментально полученного отклика. Результаты вычислений отражены в таблицах 4.9 и 4.10.

Таблица 4.9 - Расчёт отклонений вычисленной величины от среднего значения для первого выходного фактора

№	Исследуемые факторы в виде переменных			Эффект взаимодействия переменных	Среднее значение отклика	Расчетный отклик	$(\tilde{Y}_{эj(1)} - \bar{Y}_{i(1)})^2$
	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	$\bar{Y}_{(1)}$	$\tilde{Y}_{эj(1)}$	
1	+1	+1	+1	+1	1,526667	1,527	$4,93 \cdot 10^{-32}$
2	+1	-1	+1	-1	0,710000	0,710	$1,233 \cdot 10^{-32}$
3	+1	+1	-1	-1	1,783333	1,783	0
4	+1	-1	-1	+1	1,003333	1,003	$4,93 \cdot 10^{-32}$

Таблица 4.10 - Расчёт отклонений вычисленной величины от среднего значения для второго выходного фактора

№	Изучаемые факторы в виде переменных			Эффект взаимодействия переменных	Среднее значение отклика	Расчетный отклик	$(\tilde{Y}_{эj(2)} - \bar{Y}_{i(2)})^2$
	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	$\bar{Y}_{(2)}$	$\tilde{Y}_{эj(2)}$	
1	+1	+1	+1	+1	5,476667	5,477	0
2	+1	-1	+1	-1	20,030000	20,030	$1,262 \cdot 10^{-29}$
3	+1	+1	-1	-1	4,123333	4,123	$3,156 \cdot 10^{-30}$
4	+1	-1	-1	+1	8,826667	8,827	$3,156 \cdot 10^{-30}$

После расчета квадрата разницы расчетного отклика и среднего значения экспериментально полученного отклика была вычислена остаточная дисперсия и расчетное значение Фишера для каждого выходного фактора.

$$S_{\text{ост.}(1)}^2 = \frac{3}{4-3} \cdot (4,93 \cdot 10^{-32} + 1,233 \cdot 10^{-32} + 0 + 4,93 \cdot 10^{-32}) = 1,109 \cdot 10^{-3} .$$

$$S_{\text{ост.}(2)}^2 = \frac{3}{4-3} \cdot (0 + 1,262 \cdot 10^{-29} + 3,156 \cdot 10^{-30} + 3,156 \cdot 10^{-30}) = 1,893 \cdot 10^{-29} .$$

$$F_{\text{расч.}(1)} = \frac{1,109 \cdot 10^{-31}}{1,5 \cdot 10^{-4}} = 7,396 \cdot 10^{-3} .$$

$$F_{\text{расч.}(2)} = \frac{1,893 \cdot 10^{-29}}{0,001125} = 1,683 \cdot 10^{-2} .$$

Согласно расчетам степеней свобод, табличное значение Фишера – 5,32. Расчетное значение Фишера первого выходного фактора составляет $7,396 \cdot 10^{-31}$, а для второго - $1,683 \cdot 10^{-2}$, что удовлетворяет выражению $F_{\text{табл.}} > F_{\text{расч.}}$ и, что полученное уравнение регрессии адекватно описывает влияние входящих факторов на выходной параметр.

При интерпретации полученного уравнения регрессии было выделено следующее:

1. Наибольшее влияние на статическую прочность и крошимость оказывает концентрация торфа в гранулах, т.е. при увеличении соотношения красного шлама в композиции наблюдается разупрочнение материала.

2. Все заявленные входные факторы являются значимыми, от которых напрямую зависит статическая прочность и степень крошимость готовых изделий.

Для получения окончательного уравнения регрессии по формуле 4.1 и 4.2 закодированные переменные были преобразованы в натуральные и сокращены:

$$Y_{э(1)} = 1,256 + 0,399x_1 - 0,138x_2 + 0,009x_1x_2.$$

$$Y_{э(1)} = 1,256 + 0,399 \cdot \frac{T - 0,463}{0,07} - 0,138 \cdot \frac{\text{КШ} - 0,537}{0,07} + 0,009 \cdot \frac{T - 0,463}{0,07} \cdot \frac{\text{КШ} - 0,537}{0,07}.$$

$$Y_{э(1)} = 0,1323 + 4,7137 \cdot T - 2,8218 \cdot \text{КШ} + 1,8367 \cdot T \cdot \text{КШ}.$$

$$Y_{э(2)} = 9,614 - 4,814x_1 + 3,139x_2 - 2,463x_1x_2.$$

$$Y_{3(2)} = 9,614 - 4,814 \cdot \frac{T - 0,463}{0,07} + 3,139 \cdot \frac{КШ - 0,537}{0,07} - 2,463 \cdot \frac{T - 0,463}{0,07} \cdot \frac{КШ - 0,537}{0,07}.$$

$$Y_{3(2)} = -107,6001 + 201,1522 \cdot T + 277,5718 \cdot КШ - 502,6531 \cdot T \cdot КШ.$$

На основании полученного уравнения регрессии была построена зависимость влияния рассматриваемых факторов на выходной параметр.

Графическое изображение уравнения регрессии по формуле 4.1 для первого выходного фактора, а именно влияние соотношений компонентов на статистическую прочность гранул шламово-торфяной композиции показано на рисунке 4.1.

$$Y_{3(1)} = 0,1323 + 4,7137 \cdot T - 2,8218 \cdot КШ + 1,8367 \cdot T \cdot КШ.$$

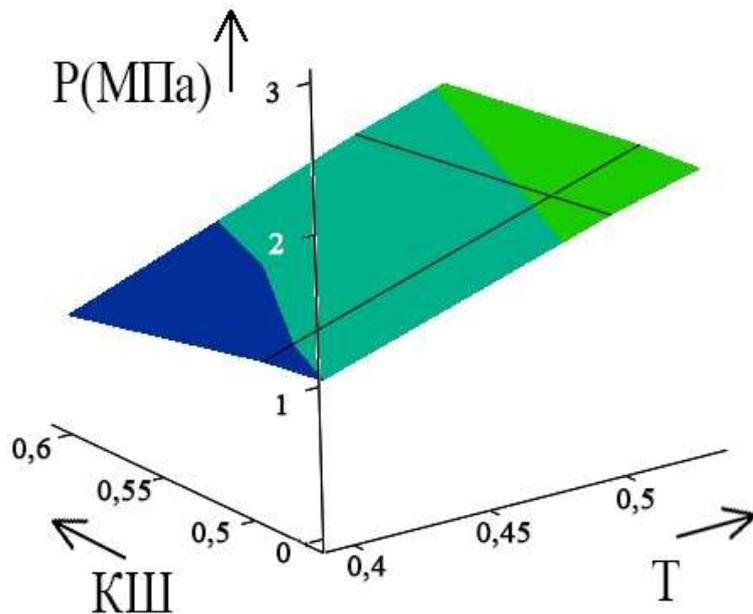


Рисунок 4.1 - Влияние соотношений торфа и красного шлама на статическую прочность гранул

Согласно графику видно, что увеличение количества содержания красного шлама в шламово-торфяной смеси отрицательно сказывается на статической прочности гранул, однако повышение количества содержания торфа благоприятно влияет прочностные характеристики готового изделия.

Графическое изображение уравнения регрессии по формуле 4.2 для второго выходного фактора, а именно влияние соотношений компонентов на крошимость гранул шламово-торфяной композиции показано на рисунке 4.2.

$$Y_{3(2)} = -107,6001 + 201,1522 \cdot T + 277,5718 \cdot КШ - 502,6531 \cdot T \cdot КШ.$$

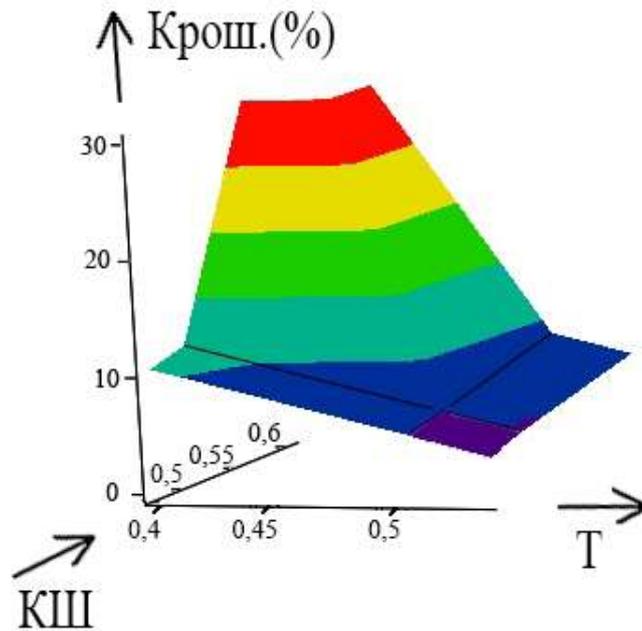


Рисунок 4.2 - Влияние соотношений торфа и красного шлама на крошимость гранул

Согласно графику видно, что процент потери массы гранул при проведении испытаний на крошимость возрастает при увеличении содержания красного шлама в органо-минеральной композиции.

4.3 Зависимость механических характеристик готовых изделий от количества содержания красного шлама в шламово-торфяной смеси

После проведения ПФЭ были выполнены экспериментальные исследования по определению влияния количества содержания красного шлама в шламово-торфяной композиции на статическую прочность и крошимость гранул.

Для установления зависимости механических характеристик готовых изделий от количества вводимого отхода в композицию было подготовлено несколько вариантов соотношений компонентов смеси.

Для получения композиции были использованы: красный шлам (исходная влажность 30%) (таблица 2.1) и торфяное сырье верховной типа (исходная влажность 80%) (таблица 2.3). Компоненты были измельчены согласно методике по подготовке исходных сырьевых материалов, которая более подробно описана в разделе 2.3.1, и перемешаны механическим способом с помощью мешалки ИКА Eurostar power control-visc 6000 со средней скоростью 800 об/мин при комнатной температуре 25°C и относительной влажности 50%. Перед гранулированием для каждого варианта соотношений смеси был определен водородный показатель для установления степени влияния рН на прочность гранул.

Гранулирование смеси выполнено экструзионным методом на поршневом прессе с давлением экструзии 40 МПа. Далее гранулы подвергались сушке при комнатной температуре в течении суток с получением влажности 15 – 20% и объемной усадки гранул 40 – 50% от изначального веса. Влажность и объемная усадка гранул была определена по ГОСТу 26718-85 и ГОСТу 12248.6 – 2020, соответственно. Определение фракции гранул выполнено по методу сухого просеивания частиц (ГОСТ 18318-94) и составило 5-10 мм.

Прочность исследуемых материалов определялась по результатам испытаний на механическую устойчивость (крошимость) и измерениям статической прочности (ГОСТ 21560.2-82). Измерение механической устойчивости было выполнено путем 10-ти кратного сбрасывания с высоты 2 м на бетонный пол, а оценка качества гранул проводилась в соответствии ГОСТом 54248-2010. Результаты испытаний обобщены и сведены в таблицу 4.11 [56].

Таблица 4.11 - Прочностные характеристики опытных образцов

№	Состав масс., кг		Соотношение компонентов, %		Соотношение компонентов по сух. в-ву, %		рН композиции	Крошимость, %	Статическая прочность, МПа
	КШ	торф	КШ	торф	КШ	торф			
1	0,56	2,00	22,00	78,00	50,0	50,0	7,0	5,0 %	1,65
2	0,50	2,00	20,00	80,00	46,7	53,3	7,0	4,0 %	1,80
3	0,67	2,00	25,00	75,00	53,7	46,3	7,0	5,5 %	1,48
4	0,74	2,00	27,00	73,00	56,4	43,6	7,5	16,0 %	1,16
5	0,86	2,00	30,00	70,00	60,1	39,9	8,0	25,5 %	1,03
6	0,41	2,00	17,00	83,00	41,8	58,2	6,5	3,0 %	2,64
7	0,35	2,00	15,00	85,00	38,0	62,0	6,0	2,5 %	3,31

В связи с отсутствием данных о требованиях к статической прочности органических почвоулучшителей, были использованы требования к статической прочности для минеральных удобрений, где согласно ГОСТ 51520-99 разрушение гранулы происходит при давлении пуансона в диапазоне 1,2 – 3 МПа. Согласно полученным прочностным значениям для гранул, отмечается, что использование красного шлама в качестве одного из компонентов шламово-торфяной смеси показало свою состоятельность, но в количестве не более 53,7% от общей массы по сухому веществу.

Таким образом по результатам, отраженным в таблице 4.11, установлено, что:

При увеличении количества содержания красного шлама в композиции наблюдается разупрочнение гранул (образцы №1-7). Обусловлено это тем, что при увеличении содержания NaOH и KOH повышается водопоглощение торфа за счет увеличения размера пор, и как следствие, уменьшение прочности при сжатии в высушенном состоянии (рисунок 4.3) [72].

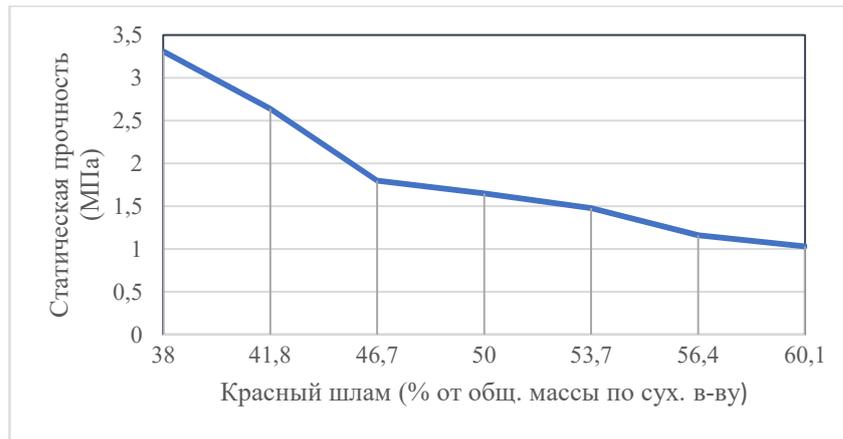


Рисунок 4.3 - Влияние содержания красного шлама на статическую прочность гранул

Крошимость гранулы напрямую зависит от значения ее статической прочности, и при увеличении количества содержания красного шлама, наблюдается увеличение степени разрушения композиции (рисунок 4.4) [58].

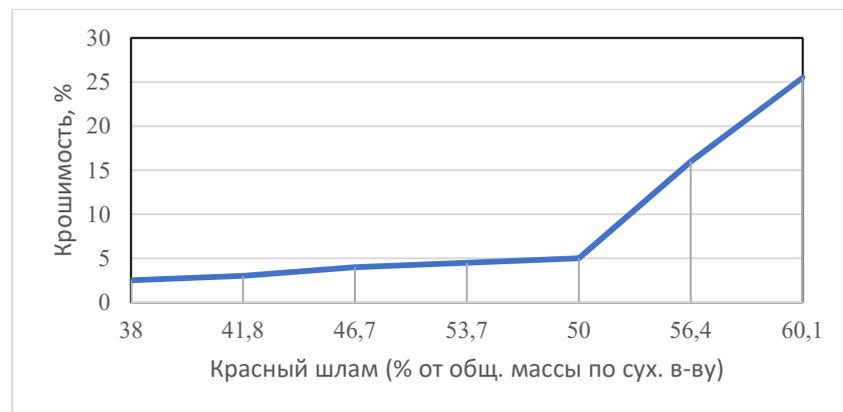


Рисунок 4.4 - Влияние содержания красного шлама на крошимость гранул

Образцы № 4 и 5 наглядно демонстрируют влияние значения водородного показателя на прочность гранул при проведении испытаний на сжатие и крошимость. Отмечается, что при увеличении щелочности смеси ($pH > 7$) уменьшается прочность готового изделия, не достигая минимальных прочностных значений установленных ГОСТ 51520-99, и увеличивается степень загрязнения окружающей среды при введении щелочной композиции в грунт [69].

В образцах № 6 и 7 наблюдается увеличение прочности гранул за счет снижения количества добавляемого красного шлама.

На основании полученных результатов, отраженных в таблице 4.11, было смоделировано с помощью Design-Expert 13 оптимальное сочетание компонентов, в котором выполняется условие максимально возможного значения статической прочности и крошимости шламово-торфяной композиции при наибольшем включении красного шлама в состав смеси (рисунок 4.5). С помощью программы спрогнозировано возможное процентное соотношение компонентов, при котором возможно улучшить результат сопротивления разрушению при сжатию готового изделия (рисунок 4.6).

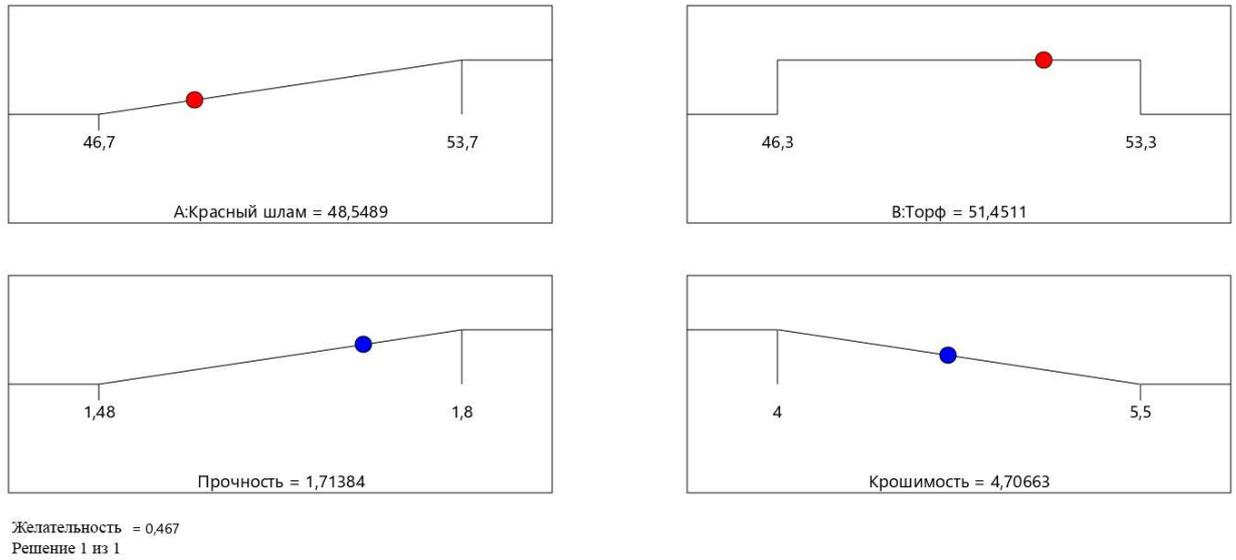


Рисунок 4.5 - Соотношение компонентов (% от общей массы по сухому веществу) для достижения наилучшего значения статической прочности и крошимости

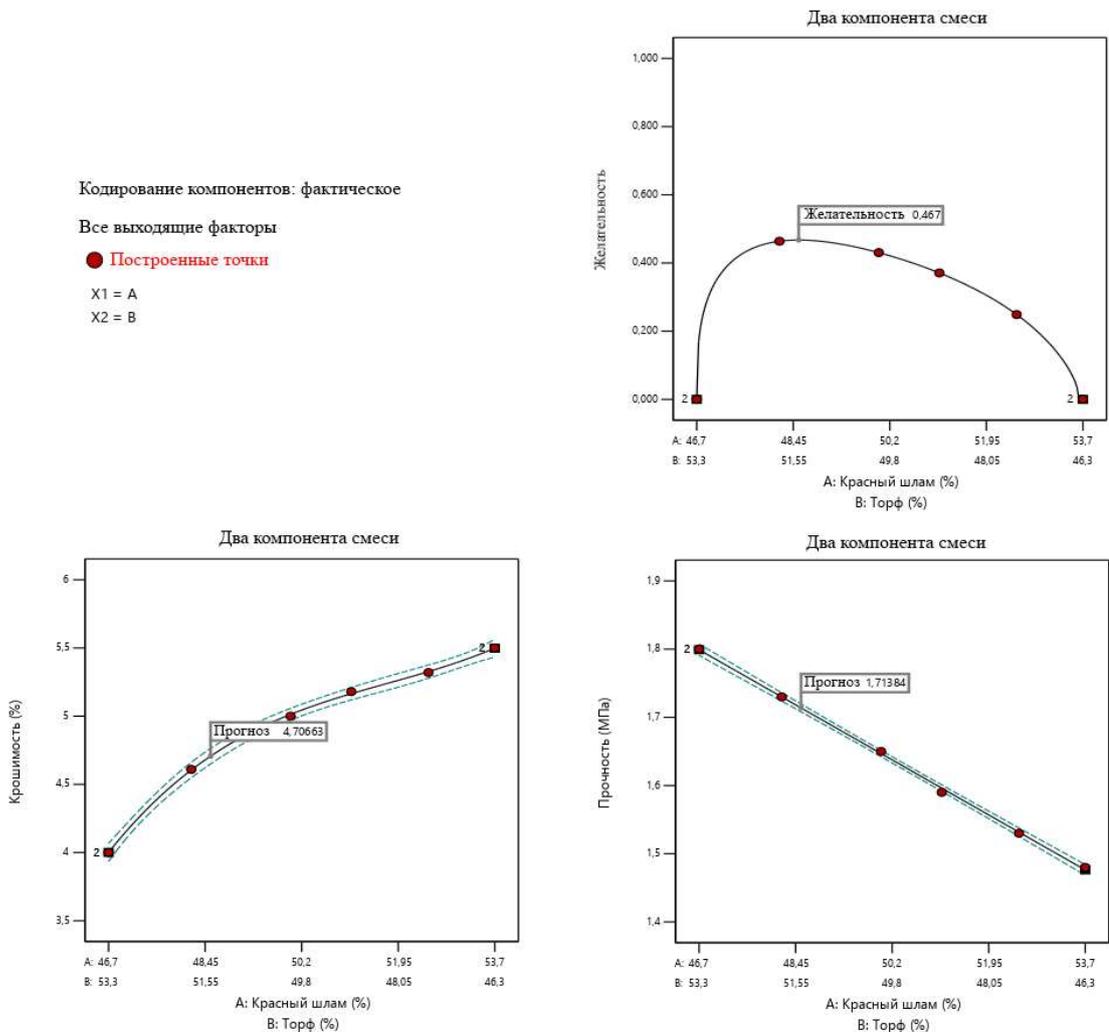


Рисунок 4.6 - Прогноз оптимального соотношения компонентов (% от общей массы по сухому веществу) для достижения наилучшего значения статической прочности и крошимости

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования существенного количества красного шлама (до 53,7% от общей массы по сухому веществу), в составе шламово-торфяных гранул, что является перспективным направлением решения проблемы утилизации данного вида отхода. Показана возможность получения композиции с нормативными прочностными характеристиками, обеспечивающими надежную перевалку и транспортировку к месту назначения и хранение до востребования при сохранении изначальной формы и веса продукции [56].

4.4 Агротехнические характеристики шламово-торфяной смеси

Как было описано в разделе 1.4.3.3, включение красного шлама в состав почвоулучшающих смесей является эффективным средством повышения их способности восстанавливать истощенные земли или адсорбировать вредные элементы, находящиеся в составе почв. Это послужило основанием к разработке композиционной грунтовой смеси на основе торфяного сырья и красного шлама.

Выбор торфа в качестве одного из компонентов обоснован тем, что в его составе в значительных количествах содержится гумус, который обладает необходимыми питательными веществами, обеспечивающими плодородность почвы. В свою очередь гумус состоит из гуминовых кислот (до 60%), фульвокислот и гуминов.

Гуминовые кислоты – смесь слабых органических кислот, которые растворимы в растворах щелочей и нерастворимы в воде, в нейтральной и кислой средах. Гуминовые кислоты образуют легко доступные для растений формы (гуматы), соли с неорганическими макро- и микроэлементами. В естественных условиях гуматы образуют нерастворимые соли с кальцием, магнием, железом и др., поэтому в торфе их молекулы блокированы. Активизация органических веществ торфяного сырья достигается добавлением в него химических активаторов, например, таких щелочей как КОН и NaOH, которые содержатся в красном шламе, а также с помощью механического измельчения [21]. Увеличение значения pH смеси способствует повышению поглотительной способности торфа и как следствие увеличению количества образования водорастворимых веществ [25]. Таким образом, в шламово-торфяной смеси образуются такие соединения, как: гуматы железа, алюминия, кальция и магния. А присутствие натрия и калия обеспечивает плакирование частиц смеси, что при последующем её гранулировании даёт достаточную прочность необходимую для транспортировки и внесения удобрения в почву [7, 54, 56].

Для установления пригодности предлагаемого композиционного материала в качестве органоминерального удобрения были проведены лабораторные вегетационные эксперименты по определению всхожести и прорастания семян овса в соответствии с ГОСТ 12038-84.

Для определения всхожести было выполнено проращивание семян в количестве 50 штук на песке без и с добавлением шламово-торфяной композиции. Гранулирование шламово-торфяной смеси было выполнено согласно методике, описанной в разделе 2.3.4.

Исследование было проведено в лабораторных условиях при комнатной температуре и влажности воздуха 50% при естественном освещении. В эксперименте были использованы красный шлам рН = 12,7 влажностью 30% и верховой торф рН = 3,5 влажностью 80% и со степенью разложения 18%. Определение содержания органических веществ в полученных гранулах было выполнено в ООО «НПКФ Эпицентр» (таблица 4.12).

Таблица 4.12 - Содержание органических веществ шламово-торфяной смеси опытных составов

№ состава	Соотношение компонентов по сух. в-ву, %		ВР ¹ и ЛГ ²	ТГ ³	ГК ⁴	ФК ⁵	остальное
	торф	КШ					
Исх. торф	100,0	0,0	35,9	17,3	23,4	16,3	7,1
Состав №1	50,0	50,0	43,2	4,0	28,2	17,6	7,0
Состав №2	46,7	53,3	41,7	5,8	28,1	17,4	7,0
Состав №3	53,7	46,3	43,8	3,4	28,2	17,6	7,0
Состав №4	56,4	43,6	43,9	3,1	28,2	17,7	7,1
Состав №5	60,1	39,9	44	3,0	28,2	17,7	7,1
Состав №6	41,8	58,2	40,1	10,4	25,3	17,0	7,2
Состав №7	38,0	62,0	38,6	12,7	24,7	16,8	7,2

Согласно полученным результатам, установлено, что присутствие щелочи в красном шламе благоприятно влияет на увеличение количества содержания ВР, ЛГ, ГК и ФК за счет усиления щелочного гидролиза, что влияет на интенсивность гумификации в шламово-торфяной композиции.

Установлено, что:

Введение более 53,7% красного шлама по сухому веществу в торф оказывает незначительное влияние на увеличение выхода ГК, ФК, ВР и ЛГ, так как при увеличении процентного содержания щелочи происходит снижение выхода гидролизуемых соединений из-за их способности растворения в щелочи (составы №3-5).

При введении менее 46,7% красного шлама по сухому веществу в торф наблюдается снижение выхода ГК, ФК, ВР и ЛГ за счет ослабления щелочного гидролиза (составы № 2, 6, 7).

Рациональные соотношения красного шлама и торфа имеют составы № 1-3, так как в предлагаемых пропорциях содержится необходимое количество щелочи для обеспечения наибольшего выхода ГК, ФК, ВР и ЛГ при минимальном растворении гидролизуемых соединений.

¹ водорастворимые компоненты

² легкогидролизруемые соединения

³ трудногидролизруемые соединения

⁴ гуминовые кислоты

⁵ фульвокислоты

При проведении вегетационного эксперимента всхожесть семян наблюдалась по истечению суток, а сравнение длины ростков было проведено на 3 и 7 сутки (рисунок 4.7, 4.8). Анализ процесса всхожести семян и степени прорастания был выполнен по формулам 2.18 и 2.19, соответственно, по усредненному значению длины ростков. Полученные результаты отражены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 - Степень всхожести и прорастания семян

Условия проращивания	Всхожесть ростков, %	Интенсивность прорастания семян		Степень увеличения роста относительно растительности с песком (7 сут.), %
		3 сутки (мм)	7 суток (мм)	
Растительность с песком	88	19,0	67,0	0,00
Растительность с песком с доб. гранул состава №1	94	20,0	115,0	71,64
Растительность с песком с доб. гранул состава №2	94	21,0	115,0	71,64
Растительность с песком с доб. гранул состава №3	96	21,5	117,5	75,37
Растительность с песком с доб. гранул состава №4	90	20,0	110,0	64,18
Растительность с песком с доб. гранул состава №5	88	19,5	111,0	65,67
Растительность с песком с доб. гранул состава №6	88	19,5	105,0	56,72
Растительность с песком с доб. гранул состава №7	86	19,5	104,5	55,97

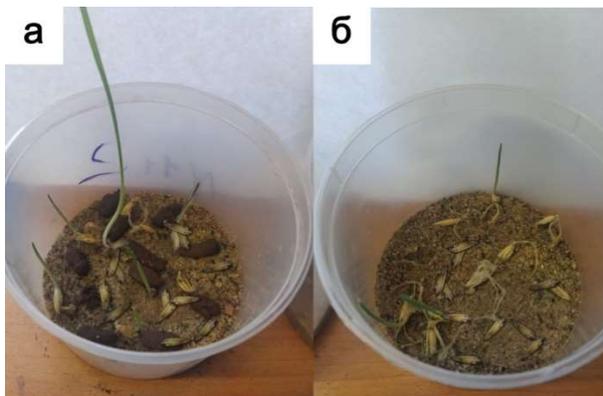


Рисунок 4.7 - Интенсивность проращивания семян овса на 3 сутки:

а - с добавлением гранул (смесь №1 по таблице 4.13); б – без добавления гранул



Рисунок 4.8 - Интенсивность проращивания семян овса на 7 сутки:

а - с добавлением гранул (смесь №1 по таблице 4.13); б – без добавления гранул

Результаты исследований показали, что применение предлагаемой композиции в качестве почвоулучшителя способствует увеличению интенсивности всхожести зерен с 88% до 96%, а также длины ростков на 75% относительно контрольного опыта [56].

Высокая влагопоглощительная способность получаемого органоминерального композита позволяет растениям эффективно использовать питательные вещества. Применение почвоулучшителя при добавлении в грунт изменяет условия почвенного питания растений, вызывая интенсивное усвоение питательных веществ растениями из грунта, что способствует более эффективной рекультивации почвы и улучшению ее структуры [54].

Полученные результаты вегетационных опытов подтверждают эффективность применения шламово-торфяных композиций. Таким образом, открывается широкая возможность утилизации значительных количеств отходов глиноземного производства при рекультивации нарушенных земель. Новые виды композиционных материалов, на основе широко распространенных торфа и отходов глиноземного производства могут найти применение так же в ландшафтном озеленении и лесном хозяйстве [56]. Предложенные композиционные составы защищены патентом РФ на изобретение [54].

4.6 Выводы по главе 4

В четвертой главе отражены результаты исследований:

- по нейтрализации щелочного красного шлама кислым верховым торфом;
- установления влияния соотношений компонентов шламово-торфяной смеси на механические характеристики гранул;
- определения степени всхожести и прорастания семян овса при добавлении композиции в почву.

Проведен полный факторный эксперимент по установлению влияния сырьевых компонентов на статическую прочность и процент крошимости шламово-торфяных гранул. Таким образом, согласно результатам проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что нейтрализация щелочного красного шлама путем смешения отхода с кислым торфом является возможной и позволяет получать нейтральный водородный показатель композиционного материала при соотношении КШ/торф как 0,88-1,16:1.
2. Применение бокситового остатка в качестве адсорбента и улучшителя почв без предварительной нейтрализации не желательно и имеет ограничение по количеству вводимого отхода в грунт.
3. Добавление в почву для улучшения плодородности земель торфа в исходном виде без щелочной обработки способствует окислению грунтов и снижению качества возвращенных растений.

4. Согласно проведенному полному факторному эксперименту по определению влияния сырьевых компонентов на статическую прочность и крошимость гранул шламово-торфяной композиции установлено, что все заявленные факторы являются значимыми.

5. На прочность шламово-торфяных гранул влияет количество добавляемого красного шлама и значение водородного показателя материала. Так, при использовании от общей массы смеси более 53,7% бокситового остатка по сухому веществу наблюдается изменение требуемого рН и разупрочнение готового изделия.

6. Предлагаемая композиция на основе бокситового остатка и торфа обладает необходимыми питательными веществами (гуминовые кислоты, фульвокислоты, гумины, гуматы, калий и натрий), обеспечивающими плодородность почвы.

7. Добавление гранул шламово-торфяной композиции в качестве улучшителя проращивания и интенсивности прорастания побегов овса способствует увеличению всхожести зерен с 88% до 96% и интенсивности прорастания побегов на 75% относительно пророщенных семян без добавления гранул.

8. Высокая влагопоглощительная способность торфа в гранулах органоминеральной смеси (до 53,3% по сухому веществу), позволяет эффективно их использовать в качестве гидрофильной составляющей почвы, в условиях засухи или нерегулярного полива.

ГЛАВА 5 АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОНЦЕПЦИИ ПОЛНОМАСШТАБНОЙ УТИЛИЗАЦИИ КРАСНОГО ШЛАМА ПУТЕМ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

В главе проведен анализ практической значимости разработанного процесса формирования композиционных материалов. На основании полученных результатов проведен расчет конкурентоспособности композиционных материалов и расчет возможных годовых объемов использования красного шлама.

Ежегодно, согласно статическим данным о промышленном производстве России, из-за повышения спроса на строительную и почвоулучшающую продукцию наблюдается наращивание производственных мощностей для их получения, что является одной из причин удорожания стоимости выпускаемых материалов [23]. Согласно данным годового отчета АО «РУСАЛ», отмечается, что на конец 2022 года отсутствуют данные о выручке при реализации красного шлама, в связи с чем использование отхода в составе композиционных материалов является экономически целесообразным и перспективным способом снижения стоимости сырьевых затрат для изготовления композиционных материалов различного назначения [61]. Экспериментально установлено, что влияние бокситового остатка при включении в состав композиционных смесей до 40 % для изготовления строительной продукции и до 53,7 % для изготовления шламово-торфяных гранул благоприятно сказывается на физико-механических свойствах композитов. Таким образом разработанный процесс формирования композиционных материалов дает основание положительно оценивать возможность существенного включения отхода в состав композиций позволяя проанализировать и оценить практическую значимость предлагаемых композиционных материалов.

5.1 Практическая значимость использования технологии получения композиционных материалов на основе красного шлама для строительства

По данным, представленным в официальном источнике «Росстат. Федеральная служба государственной статистики», ежегодно производится более 30 млн м³ строительной продукции, а именно цементных блоков, сборных строительных изделий, бетонов и искусственных камней [59]. С каждым годом наблюдается удорожание готовой продукции за счет повышения отпускной стоимости исходного сырья и увеличения стоимости работы и оборудования, на котором производятся изделия [23]. Таким образом, для получения конкурентоспособного продукта необходим состав, позволяющий снизить расход исходных компонентов или трудо- и энергозатраты для его производства. Так как получение бетонов на основе традиционных составляющих и бетонов на основе красного шлама идентично по способу изготовления, то расчет стоимости готовой продукции будет проводиться по сырьевым затратам.

Согласно ГОСТ 27006-2019 для производства 1 м³ бетона плотностью 2345 кг/м³ марки М300 (В20) требуется 280 кг портландцемента, 903 кг песка и 980 кг щебня, 2,24 кг пластификатора. Согласно данным графы 1 таблицы 3.4 и графы 1 таблицы 3.13 для производства на практике 1 м³ бетона плотностью 2,235 кг/м³ М300 (В20) требуется 406,63 кг портландцемента, 609,95 кг песка и 1016,57 кг щебня, 2,24 кг пластификатора. Основываясь на статические данные, представленные в сборнике «Промышленное производство России» и отраженных на сайте индексов цен производителей до 2022 года, известно, что средняя стоимость за м³ щебня составляла 757,25 руб, за м³ строительного песка – 232,17 руб, за 1 т цемента 4978,16 руб [23]. По ГОСТ 8267-93 средняя плотность зерен щебня, применяемого в качестве заполнителя для тяжелых бетонов, составляет 2,5 г/см³, но из-за разной конфигурации фракций, и, как следствие, неплотного прилегания материалов и наличия пустот между ними, в поставке ориентировочная средняя плотность составляет 1,35 т/м³ для фракции 0-40 мм. По ГОСТ 8267-93 средняя плотность песка, используемого для строительных работ, составляет 2,4 г/см³. В поставке, также из-за наличия пустот и неплотного прилегания, средняя плотность строительного песка составляет 1,5 т/ м³ для фракций 2-2,5 мкм. В связи с отсутствием статистических данных относительно стоимости пластификатора, для проведения экономических расчетов были использованы данные компании Cemmix за 5 л пластификатора плотностью 1,19 кг/дм³ при условии оптовой закупки в 2023 году, а именно 765,6 руб. Расход и стоимость воды, необходимой для затворения цементной смеси, учтены не были. Ниже приведены основные расчеты расходов для изготовления 1 т бетона на основе традиционных составляющих (таблица 5.1).

Таблица 5.1 - Экономический расчет на изготовление 1 м³ бетона на основе традиционных составляющих

Материал	Производственное соотношение компонентов (1 строка, таблица 3.13)	
	Вес, кг	Стоимость, руб
Цемент	406,63	2024,27
Строительный песок	609,95	94,41
Щебень	1016,57	567,94
Пластификатор	2,24	288,23
Всего:	2235,24	2974,85

Согласно результатам, отраженным в таблице 3.13, наиболее предпочтительными вариантами относительно количества включенного красного шлама и полученных значений прочности на сжатие при проведении испытаний на разрушение, являются соотношения компонентов, соответствующие образцам № 9, 21-28. Для проведения расчетов стоимость цемента, песка и пластификатора была использована также из статистических данных,

представленных в сборнике «Промышленное производство России». Основываясь на данных консолидированной финансовой отчетности за год, закончившегося 31 декабря 2022 г. компании АО «РУСАЛ», выручка от реализации красного шлама не зафиксирована. Напротив, организация несет расходы по утилизации и переработке отходов алюминиевых и глиноземных производств, в связи с чем приобретение красного шлама принято за безвозмездно предоставленный материал. Так как для получения композиционного материала с прочностью на сжатие, удовлетворяющего минимальным требованиям ГОСТ 27006-2019, необходимо провести нейтрализацию бокситового остатка, то для получения более полного расчет были учтены затраты на приобретение серной кислоты. Основываясь на статические данные, представленные в сборнике «Промышленное производство России» и отраженных на сайте индексов цен производителей до 2022 года, стоимость серной кислоты была зафиксирована, как 3944,35 руб/т. Установлено, что для нейтрализации 1 т КШ требуется 233,9 кг H₂SO₄. Экономический расчет для изготовления 1 т бетона на основе портландцемента, песка и красного шлама представлен в таблице 5.2. Плотность бетонов № 9, 21-28 составляет 2,038 кг/м³, 2,032 кг/м³, 2,039 кг/м³, 2,047 кг/м³, 2,043 кг/м³, 2,045 кг/м³, 2,041 кг/м³, 2,034 кг/м³, 2,000 кг/м³, соответственно (таблица 3.14). Вес исходных материалов рассчитан согласно соотношениям, отображенных в таблице 3.13.

Таблица 5.2 - Экономический расчет на изготовление 1 м³ бетона на основе красного шлама

Материал	Соотношение по № состава из таблицы 3.13							
	9		21		22		23	
	Вес, кг	Стоим., руб	Вес, кг	Стоим., руб	Вес, кг	Стоим., руб	Вес, кг	Стоим., руб
Цемент, кг	299,35	1490,21	300,65	1496,68	304,77	1517,19	308,81	1537,31
Строительный песок, кг	598,71	92,67	601,30	93,07	609,54	94,34	617,62	95,60
Красный шлам, кг	598,71	0,00	601,30	0,00	609,54	0,00	617,62	0,00
H ₂ SO ₄ (вес не учитывается, в общ. весе изделия), кг	140,04	552,36	140,64	554,75	142,57	562,35	144,46	569,81
Пластификатор, кг	1,77	227,75	2,66	342,27	3,58	460,65	4,51	580,31
Стоимость материалов для изготовления м ³ бетона								
Всего:	2038,00	2362,99	2032,00	2486,77	2039,00	2634,54	2047,00	2783,02

Продолжение таблицы 5.2

Соотношение по № состава из таблицы 3.13									
24		25		26		27		28	
Вес, кг	Стоим., руб	Вес, кг	Стоим., руб	Вес, кг	Стоим., руб	Вес, кг	Стоим., руб	Вес, кг	Стоим., руб
310,52	1545,82	312,15	1553,93	312,42	1555,28	311,61	1551,24	306,43	1525,46
621,03	96,12	624,30	96,63	624,83	96,71	623,22	96,46	612,86	94,86
621,03	0,00	624,30	0,00	624,83	0,00	623,22	0,00	612,86	0,00
145,26	572,95	146,02	575,97	146,15	576,46	145,77	574,97	143,35	565,41
5,42	697,40	6,34	815,78	7,24	931,59	8,12	1044,82	8,85	1138,75
2043,00	2912,30	2045,00	3042,31	2041,00	3160,03	2034,00	3267,50	2000,00	3324,48

Исходя из результатов расчетов таблицы 3.16 при сравнении цены за 1 м³ готовой продукции, составы бетонов на основе красного шлама № 9, 21, 22 являются конкурентоспособным относительно бетона, изготовленного в производственных соотношениях. После выполнения расчетов для получения 1 м³ бетона на основе традиционных составляющих и бетона на основе красного шлама с разным соотношением компонентов, был проведен расчет стоимости 1 кг продукции каждого состава и сравнительный анализ (таблица 5.3).

Таблица 5.3 - Расчет стоимости 1 кг бетона

Бетон на основе производственных соотношений компонентов (1 строка, таблица 3.13)			Бетон на основе красного шлама			
Вес, кг/м ³	Стоимость за м ³ , руб	Стоимость за кг, руб	№ состава	Вес, кг/м ³	Стоимость за м ³ , руб	Стоимость за кг, руб
2235,24	2974,85	1,33	9	2038,00	2362,99	1,16
			21	2032,00	2486,77	1,22
			22	2039,00	2634,54	1,29
			23	2047,00	2783,02	1,36
			24	2043,00	2912,30	1,43
			25	2045,00	3042,31	1,49
			26	2041,00	3160,03	1,55
			27	2034,00	3267,50	1,61
			28	2000,00	3324,48	1,66

При выполнении расчетов, результаты которых отражены в таблице 5.3, установлено, что стоимость 1 кг бетона на основе красного шлама составов № 9, 21, 22 ниже стоимости 1 кг бетона в производственных соотношениях. Установленная прочность для образцов № 9 и 21, 22 (таблица 3.13) удовлетворяет минимальным требованиям по прочностным характеристикам согласно ГОСТ 27006-2019. Предлагаемые соотношения компонентов композиционных смесей

позволяют получить бетоны достаточной прочности, которые соответствуют марке М350 согласно ГОСТ 26633-91 (таблица 5.4) и может найти свое применение для заливки фундаментов зданий и сооружений, строительства площадок, дорожек, подпорных стенок и отмоستок, малонагруженных опорных конструкций.

Таблица 5.4 – Класс прочности бетона по прочности на сжатие

№	Соотношение компонентов от общ. массы, %					Прочность на сжатие, Р (МПа)	Класс бетона
	гидравлическое вяжущее (портландцемент)	песок	КШ, % в пересч. на сух. вещ-во	пластификатор	вода		
9	20,00	40,00	40,00*	0,001	26,47	33,77	B25/ M350
21	20,00	40,00	40,00*	0,0015	25,89	35,24	B25/ M350
22	20,00	40,00	40,00*	0,002	25,09	35,59	B25/ M350
23	20,00	40,00	40,00*	0,0025	24,35	36,01	B27,5/ M350
24	20,00	40,00	40,00*	0,003	23,74	36,54	B27,5/ M350
25	20,00	40,00	40,00*	0,0035	23,37	36,75	B27,5/ M350
26	20,00	40,00	40,00*	0,004	23,11	36,96	B27,5/ M350
27	20,00	40,00	40,00*	0,0045	23,00	37,03	B27,5/ M350
28	20,00	40,00	40,00*	0,005	22,95	37,07	B27,5/ M350

* - предварительная нейтрализация

Также отмечается, что при использовании красного шлама для изготовления строительной продукции компания АО «РУСАЛ» снижает расходы на утилизацию и переработку отхода, содержание шламохранилищ и выполнение работ по восстановлению окружающей среды. На конец 2022 года накопление красного шлама в России составляет более 600 млн т с ежегодным приростом 3,1 млн т [85, 86, 22]. Согласно расчетам, включение бокситового остатка в состав цементных смесей позволит исключить поступление отхода в российские шламохранилища, а также использовать его из отстойников до 100 тыс т/год.

5.2 Практическая значимость использования технологии получения шламово-торфяных композиций в качестве почвоулучшителей

По данным, представленным в официальном источнике «Росстат. Федеральная служба государственной статистики», ежегодно наблюдается постоянное увеличение производства почвоулучшителей и на сегодняшний день количество составляет около 24 млн т [59]. Повышение спроса на использование удобрений, инфляция и воздействие других внешних факторов влияют на постоянное удорожание готовой продукции [23]. В связи с вышеизложенным, получение конкурентноспособных композиций, позволяющих снизить сырьевые и/или производственные затраты на их изготовление, является важным аспектом, который должен быть учтен при выпуске изделий. Расчет стоимости шламово торфяных гранул будет проводиться по сырьевым затратам, так как технология производства продукции имеет

сходство с текущими технологиями производства минеральных (азотных, фосфорных, калийных) почвоулучшителей.

Согласно данным федеральной службы государственной статистики средняя цена производителя за 1 тонну минеральных почвоулучшителей (азотных, фосфорных, калийных) на конец 2022 года составляла 24 470,67 руб [23, 66]. Фактическая стоимость сырьевых затрат на изготовление 1 тонны минеральных удобрений (азотных, фосфорных, калийных) равна примерно 40,27 % от средней цены производителя и составляла 9 854,34 руб [26]. Для установления стоимости композиции был проведен экономический расчет потребления сырьевых ресурсов для вариантов смесей с наилучшими физико-механическими и агротехническими характеристиками, а именно для соотношений компонентов, соответствующих составам №1-3 (таблицы 4.11-4.13). Для получения смеси были использованы верхний торф влажностью 80% и красный шлам влажностью 30 % без предварительной обработки. Основываясь на статические данные, представленных в документе средних цен производителей на отдельные виды промышленных товаров с 1998 года, известно, что средняя стоимость за торф фрезерный для сельского хозяйства составляет 2570 руб/т [67]. Согласно данным консолидированной финансовой отчетности за год, закончившегося 31 декабря 2022 г. компании АО «РУСАЛ», выручка от реализации красного шлама не зафиксирована. Таким образом, необходимое количество сырья и его стоимость для получения 1 т смеси в пересчете на сухое вещество для соотношений компонентов, соответствующих № 1-3, представлено в таблице 5.5. Сравнительный анализ стоимости затрат на изготовление 1 тонны минеральных почвоулучшителей (азотных, фосфорных, калийных) и 1 тонны предлагаемой шламово-торфяной композиции представлен в таблице 5.6.

Таблица 5.5 - Расчет на изготовление 1 т шламово-торфяной смеси в пересчете на сухое вещество

Материал	Соотношение по № состава из таблицы 4.11					
	1		2		3	
	Вес сырья исх. влажности, кг	Стоим., руб	Вес сырья исх. влажности, кг	Стоим., руб	Вес сырья исх. влажности, кг	Стоим., руб
Верховный торф	2500,00	6425,00	2665,00	6849,05	2315,00	5949,55
Красный шлам	714,29	0,00	667,14	0,00	767,14	0,00
Всего:	3214,29	6425,00	3332,14	6849,05	3082,14	5949,55

Таблица 5.6 - Стоимость изготовления 1 т удобрений

Минеральные удобрения (азотные, фосфорные, калийные)		Шламово-торфяная композиция		
Средняя отпускная цена производителя за 1 т, руб	Стоимость сырьевых затрат на изготовление 1 т, руб	№ состава	Предполагаемая средняя отпускная цена производителя за 1 т, руб	Стоимость сырьевых затрат на изготовление 1 т, руб
24 470,67	9 854,34	1	15 954,81	6 425,00
		2	17 007,70	6 849,05
		3	14 774,15	5 949,55

Исходя из результатов расчетов (таблица 5.5 и таблица 5.6) все составы указанных вариантов смесей являются конкурентоспособными относительно традиционных минеральных удобрений (азотных, фосфорных, калийных). Установлено, что стоимость сырьевых затрат на изготовление композиции, для пропорций, соответствующих составов №1-3 (таблицы 4.11 – 4.13), на треть ниже в сравнении с традиционными минеральными смесями. Предложенные варианты смесей шламово-торфяной композиции позволяют получить материал с нейтральным водородным показателем достаточной прочности для его транспортировки.

Исходя из положительных результатов проведенных вегетационных исследований (таблица 4.13) предлагаемый композиционный материал при положительном экспертном заключении Роспотребнадзора на гигиеническую безопасность выпускаемых продуктов может найти свое применение в качестве почвоулучшителя для рекультивации нарушенных земель, что позволит по приблизительным расчетам ежегодно сокращать до 17 млн т имеющегося КШ в шламохранилищах. Также исходя из результатов расчетов стоимости продукции по сырьевым затратам, предполагается, что стоимость сырьевых затрат на изготовление продукции из предлагаемого материала ниже более чем на 30% относительно затрат необходимых для получения традиционных минеральных смесей, что является положительным аспектом при обосновании конкурентоспособности композиционного материала.

5.3 Выводы по главе 5

В пятой главе представлен анализ практической значимости разработанного процесса формирования композиционных материалов. На основании полученных результатов проведен расчет конкурентоспособности композиционных материалов и расчет возможных годовых масштабов использования красного шлама. По результатам выполненных расчетов и приведенного обоснования можно сделать следующие выводы:

1. При выполнении экономических расчетов на установление конкурентоспособности строительных материалов на основе красного шлама, отмечено, что стоимость изготовления композита с 40% содержанием бокситового остатка и включением пластификатора до 0,002% ниже стоимости изготовления 1 кг бетона в производственных соотношениях.

2. Установлено, что предлагаемые соотношения компонентов композиционного материала для строительства позволяют получить бетоны достаточной прочности, которые соответствуют марке М350, которые могут найти свое применение для заливки фундаментов зданий и сооружений, строительства площадок, дорожек, подпорных стенок и отмонок, малонагруженных опорных конструкций.

3. Отмечено, что при использовании красного шлама в качестве компонента для изготовления строительной продукции возможно ежегодно сокращать количество имеющегося отхода в шламохранилищах до 100 тыс т.

4. Экономический расчет стоимости сырьевых затрат на изготовление шламово-торфяной композиции показал ее высокую конкурентоспособность. Данные затраты более чем на 30% ниже относительно затрат необходимых для получения традиционных минеральных смесей.

5. Отмечено, что предлагаемые шламово-торфяные гранулы могут найти свое применение в качестве почвоулучшителя для рекультивации нарушенных земель.

6. Использование разработанных композиционных материалов для рекультивации нарушенных земель позволит ежегодно сокращать до 17 млн т имеющегося КШ в шламохранилищах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации рассмотрен и изучен процесс формирования композиционных отходосодержащих материалов на основе строительных смесей и торфа. Материалы исследования могут быть использованы при решении актуальной научно-практической задачи по полномасштабной утилизации отходов глиноземного производства. Определены области применения предложенных композитных материалов:

- *строительство* – при заливке фундаментов, площадок, дорожек, подпорных стенок и отмопок, малонагруженных опорных конструкций;

- *производство почвоулучшителей* для рекультивации нарушенных земель в лесном и агропромышленном хозяйстве.

В результате проведенных исследований сформулированы основные научные результаты и практические рекомендации, которые отражены в следующих выводах:

1. Установлено, что известные методы переработки и использования красного шлама не позволяют его утилизировать в больших объемах.

2. Установлено, что использование красного шлама без предварительной нейтрализации ухудшает физико-механические характеристики композиционных материалов. Показано, что наилучшими способами нейтрализации щелочности красного шлама являются: его обработка серной кислотой в пропорции $H_2SO_4/KШ$ как 1:4 для строительных материалов; и добавление верхового торфа в пропорциях $KШ/торф$ как 0,88-1,16:1,0 для шламово-торфяных композиционных смесей.

3. Экспериментально установлено, что включение в состав композиционной цементной смеси для бетона более 40% красного шлама, ведет к уменьшению плотности и увеличению водопоглощения при затворении. Предварительная кислотная обработка красного шлама ведет к увеличению прочности бетона на 15%, а введение пластифицирующей добавки в композиционную смесь увеличивает прочность бетона более чем на 40%.

Экспериментально установлено, что прочность гранулированного шламово-торфяного композита зависит от количества в нем красного шлама и значения водородного показателя. Так, при включении более 53,7% бокситового остатка от общей массы смеси по сухому веществу наблюдается повышение рН композиции и снижение прочности гранул.

4. Проведен ПФЭ на установление влияния исходных компонентов, входящих в состав композитов, на прочностные характеристики бетонов и шламово-торфяных смесей.

5. Разработаны технологические решения по получению бетонов с красным шламом и гранулированных почвоулучшителей на основе красного шлама и верхового торфа.

6. Анализ проведенных исследований и расчётов позволил определить области применения предлагаемых композиционных материалов и их конкурентоспособность.

Дальнейшее развитие темы диссертации по первой части работы предполагает проведение натуральных испытаний композиционного материала для строительства, подразумевающих проведение исследований на разрушение материала в условиях воздействия циклов размораживания-замораживания, повышенной влажности и кислотности окружающей среды. По второй части работы предполагается проведение натуральных испытаний композиционного материала в качестве почвоулучшителя, подразумевающих проведение исследований на всхожесть семян и интенсивность прорастания побегов для почв разной кислотности в полевых условиях, проведение лабораторных испытаний на определение органических соединений в составе гранул, прохождение процесса сертификации предлагаемых материалов.

Результаты диссертационного исследования рекомендуются к применению при разработке проектов организации производства композиционных материалов природоохранного направления и методов утилизации промышленных отходов с целью минимизации природоохранных рисков, для использования в расчетах материального баланса исходных компонентов композиции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. 692797 А1 СССР, МПК С04В 7/36. Способ получения цементного клинкера: заявл. 19.09.1977: опубл. 25.10.1979 / Н.А. Сафонов, И.А. Семченко, Х.А. Бадальянц и др. - Бюл. №39. – 2 с.
2. А.с. 1715874 А1 СССР, МПК С22В 59/00, С01F 7/02. Способ переработки красного шлама глиноземного производства: заявл. 19.09.1986: опубл. 28.02.1992 / А.Н. Калужский, В.С. Анашкин, Г.Н. Климентенок и др. - Бюл. №8. – 2 с.
3. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.: Наука, 1971. – 282 с.
4. Александрова, Т.Н. Комплексная и глубокая переработка минерального сырья природного и техногенного происхождения: состояние и перспективы / Т.Н. Александрова // Записки Горного института. – СПб: СПГУ, 2022. – Т. 256. – С. 503-504.
5. Апарин, Б.Ф. Проблемы оценки деградации почв мира / Б.Ф. Апарин // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 3. Биология. – СПб: СПбГУ, 2006. – № 1. – С. 70-80.
6. Бажиров, Т.С. Физико-химические исследования процессов термической активации бокситового шлама – компонента композиционных вяжущих материалов / Т.С. Бажиров, М.С. Даулетияров, Н.С. Бажиров, Б.Е. Серикбаев, К.Н. Бажирова // Вопросы химии и химической технологии. – 2018. – № 5. – С. 87-91.
7. Бамбалов, Н.Н. Выделение компонентов при групповом анализе органического вещества торфа (обзор) / Н.Н. Бамбалов // Химия твердого топлива. – 2020. – № 5. – С. 31-50.
8. Баринков, В.М. Технологическое решение переработки красного шлама в сырье для производства стали и чугуна / В.М. Баринков, **А.А. Баринкова** // Нанозифика и Наноматериалы: Сборник научных трудов Международного симпозиума, Санкт-Петербург, 24–25 ноября 2021 года. – Санкт-Петербургский горный университет: Санкт-Петербургский горный университет, 2021. – С. 27-32.
9. **Баринкова, А.А.** Поиск способов рационального использования бокситового остатка/ А.А. Баринкова, В.Ю. Пиирайнен// XII Международная научно-техническая конференция «Инновационные геотехнологии при разработке рудных и нерудных месторождений»: сборник докладов, Екатеринбург, 6-7 апреля 2023 года. - Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2023. – С. 164 – 170.
10. **Баринкова, А.А.** Рациональное использование отходов глиноземного производства/ А.А. Баринкова, В.Ю. Пиирайнен// Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых: сборник материалов 16 международной научной школы молодых ученых и специалистов, Москва, 23-27 октября 2023 года. – Москва: ИПКОН РАН, 2023. – С.398-402

11. **Баринкова, А.А.** Гибридный композиционный материал на основе нейтрализованного красного шлама / А.А. Баринкова, В.Ю. Пиирайнен // Информационно-технологический вестник. – 2022. – № 1(31). – С. 170-181.
12. Баринкова, А.А. К вопросу утилизации отходов производства первичного алюминия / А.А. Баринкова, В.Ю. Пиирайнен // Нанозифика и Наноматериалы: Сборник научных трудов Международного семинара, Санкт-Петербург, 25–26 ноября 2020 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2020. – С. 48-54.
13. **Баринкова, А.А.** Новый композиционный материал с нейтрализованным красным шламом / А.А. Баринкова, В.Ю. Пиирайнен, В.М. Баринков // Информационно-технологический вестник. – 2021. – № 2(28). – С. 156-169.
14. Беседин, А.А. Повышение комплексности переработки бокситов за счет утилизации красного шлама в производстве портландцемента. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.16.02 / Беседин А.А. - Санкт-Петербург, 2014. - 174 с.
15. Бибанаева, С.А. Влияние кальцийсодержащих добавок на извлечение оксида алюминия из красных шламов глиноземного производства / С.А. Бибанаева, В.Н. Корюков, В.М. Скачков и др. // Расплавы. – 2019. – № 1. – С. 99-102.
16. Бояринцев, А. В. Извлечение алюминия при комплексной переработке красных шламов / А. В. Бояринцев, М. М. Аунг, Х. Й. Аунг, С. И. Степанов // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2018. – Т. 80. - № 3(77). – С. 317-322.
17. Брыков, А.С. Щелоче-силикатные реакции и коррозия бетона / А.С. Брыков // Цемент и его применение. - 2009. - № 5. - С. 31 - 37.
18. Васюнина, Н. В. Методы извлечения ценных элементов (Fe, Al, Na, Ti) из красных шламов / Н. В. Васюнина, И. В. Дубова, К. Е. Дружинин и др. // Экология и промышленность России. – 2020. – Т. 24. - № 9. – С. 32-38.
19. Гальянов, А.В. Характеристика сырьевой базы алюминиевой промышленности России / А.В. Гальянов, Т.С. Кошечева, А.В. Колесов // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2012. – № 8. – С. 21-31.
20. Гмурман, В.Е. Руководство к решению задач по теории вероятностей и математической статистике: учеб. пособие – 8-е изд. стер. / В.Е. Гмурман. – М.: Высшая школа, - 2003. – 405 с.
21. Голубина, О.А. Физикохимия и биология торфа: использование торфа в сельском хозяйстве / О.А. Голубина. – Томск: Издательство Томского ЦНТИ, 2011. – 45 с.

22. Доходы из отходов: российские ученые предложили способ переработки красного шлама – текст: электронный// Научная Россия: [сайт]. – 2023. – URL: <https://scientificrussia.ru/> (дата обращения: 13.12.2023).
23. Егоренко, С.Н. Промышленное производство в России. 2021: Стат.сб./ С.Н. Егоренко, Н.А. Власенко, Е.В. Зарубина, М.П. Клевакина и др.// Росстат. – М., 2021. – 305 с.
24. Зиновьев, Д.В. Обзор мировой практики переработки красных шламов.часть 1. Пирометаллургические способы / Д.В. Зиновьев, П.И. Грудинский, В.Г. Дюбанов и др. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61. - № 11. – С. 843-858.
25. Иванов, А.А. Влияние механохимической активации на состав и свойства гуминовых кислот торфов / А.А. Иванов, Н.В. Юдина, О.И. Ломовский // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. - № 5. – С. 73-76.
26. Интегрированный отчет 2022 – текст: электронный// ФОСАГРО: [сайт]. – 2024. – 204 с. – URL: <https://cdn.phosagro.ru/upload/iblock/ccd/b4gz32krqzyscn5yofcakizdfglm4tto.pdf> (дата обращения: 31.01.2024).
27. Кальченко, В.С. Малоотходная и безотходная технология на предприятиях алюминиевой подотрасли / В.С. Кальченко, В.А. Утков, В.С. Смирнов, Л.Л. Быкова // Цветные металлы. - 1999. - №9. - С.70-75.
28. Кириченко, А.Г. Красный шлам – катализатор реакции термokatалитического распада монооксида углерода / А.Г. Кириченко, Н.Ф. Колесник // Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении. – 2011. – № 2. – С. 82-85.
29. Кожевников, Г.Н. Совместная комплексная переработка бокситов и красных шламов /Г.Н. Кожевников, А.Г. Водопьянов, В.А. Паньков, Б.П. Кузьмин // Цветные металлы. - 2013. - №12. - С. 36-39.
30. Корнеев, В.И. Красные шламы. Свойства, складирование, применение/ В.И. Корнеев, А.Г. Сусс, А.И. Цеховой. – М.: Металлургия, 1991. – 144 с.
31. Лангольф, А.А. Возможности использования красного шлама / А.А. Лангольф, П.Е. Нор, А.Е. Гаглоева // Безопасность городской среды: Материалы V Международной научно-практической конференции, Омск, 21–23 ноября 2017 года. – Омск: Омский государственный технический университет, 2018. – С. 243-245.
32. Леонтьев, Л.И. Пирометаллургическая переработка комплексных руд/ Л.И.Леонтьев, Н.А.Ватолин, С.В.Шаврин, Н.С.Шумаков. - М.: Металлургия, 1997. - 432 с.
33. Лешан, И.Ю. Деградация почв и земель / И.Ю. Лешан, И.Н. Брехова // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2016. – № 8-2. – С. 68-70.

34. Логинова, И.В. Производство глинозема и экономические расчеты в цветной металлургии: учебное пособие / И.В. Логинова, А.А. Шопперт, Д.А. Рогожников, А.В. Кырчиков. - Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2016. - 253 с.
35. Михайлов, А.В. Угле-торфяные композиции для сжигания в котельных / А.В. Михайлов // Записки Горного института. – 2016. – Т. 220. – С. 538-544.
36. Можейко, О. Плодородие почв: проблемы, перспективы сохранения и повышения// ГЛАВАГРОНОМ [сайт]. – 2023. – URL: <https://glavagronom.ru/articles/plodorodie-pochv-problemyu-perspektivu-sohraneniya-i-povysheniya> (дата обращения: 23.12.2023).
37. Наумович, В.М. Торф и минеральные удобрения / В.М. Наумович // Торфяная промышленность. – 1989. – № 10. – 26 с.
38. О мерах по обеспечению плодородия земель сельскохозяйственного назначения/ Аналитическое управление Аппарата Совета Федерации // Информационно-аналитические материалы к круглому столу, организованному Комитетом Совета Федерации по аграрно-продовольственной политике и природопользованию – Москва: 2020. – 6 с.
39. Патент 2047631 С1 Российская Федерация, МПК С09С 1/24. Способ получения железистоокисных пигментов: № 5066459/26: заявл. 17.08.1992: опубл. 10.11.1995 / И.И. Калиниченко, В.И. Соколов, Е.А. Никоненко и др.; заявитель Научно-технологический центр "УПИ-ХИМ". - 5 с.
40. Патент 2085509 С1 Российская Федерация, МПК С02F 1/52, С01F 7/74, С02F 101/10. Способ очистки щелочных сточных вод, неорганический коагулянт для очистки щелочных сточных вод и способ его получения: № 94026839/25: заявл. 15.07.1994: опубл. 27.07.1997 / В.Н. Диев, Н.А. Сабирзянов, С.П. Яценко и др.; заявитель Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. - 8 с.
41. Патент CN101648159А Китай, МПК В03С 1/00, В03С 1/025. Method for recovering iron concentrates from alumina red mud: № 200910044285.8: заявл. 07.09.2009: опубл. 17.02.2010 / X. Peng, G. Huang; заявитель Changsha Design Institute of Nonferrous Metallurgy. - 7 с.
42. Патент № 2120456 С1 Российская Федерация, МПК С09К 8/20, В09В 3/00, В09С 1/08. Состав для обезвреживания нефтесодержащих шламов: № 94041632/03: заявл. 18.11.1994: опубл. 20.10.1998 / Е.А. Мазлова, Л.С. Глебов, Н.В. Ефимова; заявитель Государственная академия нефти и газа им. И.М.Губкина. - 5 с.
43. Патент № 2140998 С1 Российская Федерация, МПК С22В 7/00, С22В 59/00. Способ переработки красного шлама: № 98122283/02: заявл. 07.12.1998: опубл. 10.11.1999 / О.Д. Линников, С.П. Яценко, Н.А. Сабирзянов; заявитель Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. - 5 с.

44. Патент № 2245371 С2 Российская Федерация, МПК С21В 3/04, С21В 13/00, С22В 34/12. Способ переработки красного шлама глиноземного производства: № 2003103262/02: заявл. 03.02.2003: опубл. 27.01.2005 / Е.А. Коршунов, С.П. Буркин, Ю.Н. Логинов и др.; заявитель Общество с ограниченной ответственностью Фирма "ДАТА-ЦЕНТР". - 12 с.

45. Патент № 2326519 С2 Российская Федерация, МПК А01В 79/02, С05G 3/04. Способ нейтрализации и утилизации сланцевого полукокса для улучшения почвы: № 2003103944/12: заявл. 11.02.2003: опубл. 20.06.2008 / Т. Пунгас; заявитель ВИРУ РАММ ОЙ. - 11 с.

46. Патент № 2341489 С1 Российская Федерация, МПК С04В 33/132. Керамическая масса: № 2007121599/03: заявл. 08.06.2007: опубл. 20.12.2008 / Ю.А. Щепочкина. - 3 с.

47. Патент № 2346018 С1 Российская Федерация, МПК С09С 1/24. Способ получения черного железоокисного пигмента: № 2007117268/15: заявл. 08.05.2007: опубл. 10.02.2009 / Г.В. Исмагилова, М.П. Колесникова, А.И. Кузнецов и др. - 4 с.

48. Патент № 2370478 С2 Российская Федерация, МПК С05F 11/02. Способ получения оксигуматов из торфа: № 2007134557/12: заявл. 17.09.2007: опубл. 20.10.2009 / М.В. Ефанов, А.И. Галочкин, А.Д. Петраков и др.; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Югорский государственный университет". - 6 с.

49. Патент № 2411191 С1 Российская Федерация, МПК С02F 1/52, С02F 1/28, С02F 1/64. Коагулянт-адсорбент для очистки промышленных стоков от тяжелых металлов, способ получения коагулянта-адсорбента для очистки промышленных стоков от тяжелых металлов и способ использования коагулянта-адсорбента для очистки промышленных стоков от тяжелых металлов: № 2009127556/05: заявл. 20.07.2009: опубл. 10.02.2011 / К.А. Бурков, А.И. Дробышев, С.В. Караван, О.А. Пинчук; заявитель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ). - 15 с.

50. Патент № 2606117 Российская Федерация, МПК С10G 47/02, С10G 47/26, В01J 23/78. Способ гидрокрекинга со взвешенным слоем катализатора: № 2015118126: заявл. 12.09.2013: опубл. 10.01.2017 / Л.Д. Бауер, М.Л. Брикер, Б.Д. Мецца, А. Бхаттачария; заявитель ЮОП ЛЛК. – 14 с.

51. Патент № 2728137 С2 Российская Федерация, МПК С04В 18/04, С04В 20/10, С05F 7/00. Композиция, содержащая модифицированный красный шлам с низким содержанием хроматов, и способ ее получения: № 2018131948: заявл. 15.03.2016: опубл. 28.07.2020 / Х. Роктешель; заявитель ФЛЮОРХЕМИ ГМБХ ФРАНКФУРТ. – 25 с.

52. Патент № 2755299 С1 Российская Федерация, МПК С10G 17/10, С01G 23/00, С01G 49/14. Способ переработки кислых гудронов: № 2020142903: заявл. 24.12.2020: опубл. 15.09.2021 / Е.Н. Кузин, Н.Е. Кручинина, Е.В. Костылева [и др.]; заявитель Федеральное

государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева. – 7 с.

53. Патент № 2772194 С2 Российская Федерация, МПК С04В 28/02, С04В 22/06. Безобжиговые монолиты: № 2020115504: заявл. 11.10.2018: опубл. 18.05.2022 / Т. Хертель, Я. Понтикес; заявитель КАТОЛИКЕ УНИВЕРСИТЕЙТ ЛЁВЕН. – 33 с.

54. Патент № 2788695 С1 Российская Федерация, МПК С05F 11/02, С05G 5/12. Органоминеральное удобрение: № 2022117757: заявл. 30.06.2022: опубл. 24.01.2023 / В.Ю. Пиирайнен, А.В. Михайлов, В.Н. Старовойтов, **А.А. Баринкова**; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет". – 7 с.

55. Патент US4048285А США, INT С01F 7/12; С01F 7/18. Process for the extraction of alumina from minerals, rocks and industrial by-products: № 728,283: заявл. 30.09.1976: опубл. 13.09.1977 / К. Szepesi, L. Meszaros, J. Majer, J. Zoldi, K. Entzmann; заявитель Chemokomplex Vegyipari Gép es Berendezes Export Import Vallalat. - 7 с.

56. Пиирайнен, В.Ю. Разработка композиционных материалов на основе красного шлама / В.Ю. Пиирайнен, **А.А. Баринкова** // Обогащение руд. – 2023. - № 3 – С. 37-43.

57. Пиирайнен, В.Ю. Современный взгляд на решение проблем экологии Уральского алюминиевого завода / В.Ю. Пиирайнен, А.В. Михайлов, **А.А. Баринкова** // Цветные металлы. – 2022. - № 7 – С. 41-47.

58. Позин, М.Е. Технология минеральных удобрений / М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1981. – 335 с.

59. Производство основных видов продукции в натуральном выражении (годовые данные с 2017 года - в соответствии с ОКПД2) – текст: электронный// Федеральная служба государственной статистики: [сайт]. – 2023. – URL: https://rosstat.gov.ru/enterprise_industrial (дата обращения: 09.12.2023).

60. Рикошинский, А.Е. Мировой рынок пигментного диоксида титана. Состояние, тенденции, прогнозы/ А.Е. Рикошинский // Лакокрасочные материалы 2002-2003. Справочник. — М.: Редакция еженедельника «Снабженец», 2003. — С. 53-61.

61. РУСАЛ [Электронный ресурс]: О компании – Электрон. текст. дан. – Режим доступа: <https://www.rusal.ru/about/> (Дата обращения: 11.02.2023).

62. Сейлханова, Г.А. Химическая технология вяжущих материалов: Учебное пособие / Г.А. Сейлханова, Е.Ж. Усипбекова. – Алматы: 2016. – 69 с.

63. Сейткасымова, А.А. Активация красного шлама с целью получения катализатора для окислительной деструкции органических загрязнителей / А.А. Сейткасымова,

М.С. Холмирзоев, Т.В. Конькова, Т.Г. Власова // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVI. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – Т. 36. - № 4(253). – С. 68-70.

64. Солнцев, Ю.П. Материаловедение: Учебник для вузов / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин. – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2017. – 783 с.

65. Сорвачева, Ю.А. Щелочно-силикатная реакция в бетоне: отечественные и зарубежные методы оценки / Ю.А. Сорвачева, Т.М. Петрова, Г.Б. Фишер // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2014. – № 37(56). – С. 101-111.

66. Средние цены производителей на минеральные удобрения (с 2009 г.) – текст: электронный// Федеральная служба государственной статистики: [сайт]. – 2024. – URL: <https://rosstat.gov.ru/statistics/price> (дата обращения: 08.01.2024).

67. Средние цены производителей на отдельные виды промышленных товаров (с 1998 г.) – текст: электронный// Федеральная служба государственной статистики: [сайт]. – 2024. – URL: <https://rosstat.gov.ru/statistics/price> (дата обращения: 08.01.2024).

68. Троицкий И.А. Металлургия алюминия /И.А. Троицкий В.А.Железнов. — Москва: Металлургия, 1984. — 400 с.

69. Трушко, В.Л. Актуальность и возможности полной переработки красных шламов глиноземного производства/ В.Л. Трушко, В.А. Утков, В.Ю. Бажин // Записки Горного университета – Санкт-Петербург, 2017. – Т. 227. – С. 547-553.

70. Утков, В.А. Переработка отвальных шламов в качестве элемента высокотехнологичной малоотходной технологии производства глинозема из бокситов и нефелинов/ В.А Утков // Техничко-экономический вестник РУСАЛа. - 2007. - Вып.18. - С. 51-56.

71. Халилзаде, В.Д. Красный шлам Гянджинского глиноземного завода - экологические проблемы и возможные пути использования / В.Д. Халилзаде, К.Х. Байрам, Е.И. Исмаилов // Региональные стратегии и проекты: эколого-экономические аспекты разработки и реализации: Материалы международной научно-практической конференции, Москва, 07 апреля 2020 года. – Москва: Российский научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований по инженерно-техническому обеспечению агропромышленного комплекса, 2020. – С. 213-221.

72. Хорошавин, Л.Б. Торф: возгорание торфа, тушение торфяников и торфокомпозиаты / Л.Б. Хорошавин, О.А. Медведев, В.А. Беляков и др. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт по проблемам гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций МЧС России, 2013. – 256 с.

73. Хтет Й.А. Безавтоклавное щелочное выщелачивание алюминия из красных шламов / Й.А. Хтет, М.А. Маунг, А.В. Бояринцев, С.И. Степанов // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. - № 9(205). – С. 45-47.

74. Шморгуnenко Н.С. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства / Н.С. Шморгуnenко, В.И. Корнеев. – М.: Металлургия, 1982. - 129с.

75. Яичкин, В.Н. Негативные последствия при внесении минеральных удобрений под полевые культуры и пути их устранения / В.Н. Яичкин, А.Н. Косых, И.И. Сотникова, А.Г. Бекмухамедова // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2010. – № 2(26). – С. 53-54.

76. Agatzini-Leonardou, S. Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure/ S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis, P. E. Tsakiridis, C. Markopoulos // Journal of Hazardous Materials. - 2008. - Vol. 157(2-3). - P. 579–586.

77. Akcil, A. Overview On Extraction and Separation of Rare Earth Elements from Red Mud: Focus on Scandium / A. Akcil, N. Akhmediyeva, R. Abdulvaliyev, P. Abhilash, P. Meshram // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. - 2017. - 39(3). - P. 145–151.

78. Alekseev, K. Environmentally clean construction materials from hazardous bauxite waste red mud and spent foundry sand / K. Alekseev, V. Mymrin, M.A. Avanci, W. Klitzke et al. // Construction and Building Materials. -2019. - Vol. 229, 116860. - 9 p.

79. Alkan, G. Novel Approach for Enhanced Scandium and Titanium Leaching Efficiency from Bauxite Residue with Suppressed Silica Gel Formation / G. Alkan, B. Yagmurlu, S. Cakmakoglu, T. Hertel et al. // Scientific Reports. - 2018. - Vol. 8(1). - 11 p.

80. Aluminum – текст: электронный// USGS: science for a changing world: [сайт]. – 2023. – URL: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/aluminum-statistics-and-information> (дата обращения: 20.02.2023).

81. Archambo, M.S. Pretreatment of red mud with CO₂ for iron recovery / M.S. Archambo, S.K. Valluri, S.K. Kawatra // Annual SME conference. Phoenix, AZ. February. - 2020. - P. 23-27.

82. Archambo, M.S. Red mud: Fundamentals and new avenues for utilization / M.S. Archambo, S.K. Kawatra // Mineral Processing Extractive Metallurgy Review. - 2020. - P. 1–24.

83. Atan, E. Combined effects of bayer process bauxite waste (red mud) and agricultural waste on technological properties of fired clay bricks / E. Atan, M. Sutcu, A.S. Cam // Journal of Building Engineering. - 2021. - Vol. 43, 103194.

84. Balaram, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact / V. Balaram // Geoscience Frontiers. - 2019. - Vol. 10(4). - P. 1285–1303.

85. Barinkova, A.A. Development of a composite material based on decarbonized red mud / A.A. Barinkova, V.Yu. Piirainen // *Topical Issues of Rational Use of Natural Resources: XVII International Forum-Contest of Students and Young Researchers. Scientific conference abstracts*, St Petersburg, 31 May - 06 2021. Vol. 2. - St. Petersburg: St. Petersburg Mining University, 2021. – P. 114-115.
86. Bauxite and Alumina Statistics and Information – текст: электронный// USGS: science for a changing world: [сайт]. – 2023. – URL: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/bauxite-and-alumina-statistics-and-information>: 20.04.2023).
87. Binnemans, K. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review / K. Binnemans, P.T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Pontikes // *Journal of Cleaner Production*. - 2015. - Vol. 99. - P. 17–38.
88. Carneiro, J. Red mud as a substitute coloring agent for the hematite pigment / J. Carneiro, D.M. Tobaldi, W. Hajjaji, M.N. Capela et al. // *Ceramics International*. - 2018. - Vol. 44(4) - P. 4211–4219.
89. Carneiro, J. Synthesis of ceramic pigments from industrial wastes: Red mud and electroplating sludge / J. Carneiro, D.M. Tobaldi, M.N. Capela, R.M. Novais et al. // *Waste Management*. - 2018. - Vol. 80. - P. 371–378.
90. Cengeloglu, Y. Recovery and concentration of metals from red mud by Donnan dialysis / Y. Cengeloglu, E. Kir, M. Ersoz, T. Buyukerkek, S. Gezgin // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. - 2003. - Vol. 223(1-3). - P. 95–101.
91. Chao, X.Z. Sustainable application of sodium removal from red mud: Cleaner production of silicon-potassium compound fertilizer / X.Z. Chao, L. Ting-an, G. Liang, Z.C. Yang. // *Journal of Cleaner Production*. - 2022. - Vol. 352. 131601.
92. Choudhary, J. Application of waste materials as fillers in bituminous mixes / J. Choudhary, B. Kumar, A. Gupta // *Waste Management*. - 2018. - Vol. 78. P. 417–425.
93. Cooling, D.J. Developments in the disposal of residue from the alumina refining industry. In: Campbell, P.G. (Ed.) / D.J. Cooling // *Light Metals*. - 1989: TMS, Halifax. - P. 49–54.
94. Cresswell, P.J. Hydrothermal recovery of soda and alumina from red mud. / P.J. Cresswell, D.J. Milne // *Proceedings of TMS Light Metals*. - 1984. - P. 211–221.
95. Debadatta, D. A study on chemical leaching of iron from red mud using sulphuric acid / D. Debadatta, K. Pramanik // *Res. J. Chem. Environ*. - 2013. - Vol. 17 (7). - P. 50–56.
96. Deep, A. Extraction and separation of Ti (IV) using thiophosphinic acids and its recovery from ilmenite and red mud / A. Deep, P. Malik, B. Gupta // *Separation Science and Technology*. - 2001. - Vol. 36(4). - P. 671–685.

97. Dodoo-Arhin, D. Awaso bauxite red mud-cement based composites: Characterisation for pavement applications / D. Dodoo-Arhin, R.A. Nuamah, B. Agyei-Tuffour, D.O. Obada, A. Yaya // *Case Studies in Construction Materials*. - 2017. - Vol. 7. - P. 45–55.
98. Erçağ, E. Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: recovery of TiO_2 , Al_2O_3 and pig iron / E. Erçağ, R. Apak // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. - 1997. - Vol. 70(3). - P. 241–246.
99. Fedorova, E. Modelling of Red-Mud Particle - Solid Distribution in the Feeder Cup of a Thickener Using the Combined CFD-DPM Approach / E. Fedorova, E. Pupysheva, V. Morgunov // *Symmetry* 2022. - 2022. - Vol. 14, 2314. - 12 p.
100. Feigl, V. Influence of red mud on soil microbial communities: Application and comprehensive evaluation of the Biolog EcoPlate approach as a tool in soil microbiological studies / V. Feigl, É. Ujaczki, E. Vaszita, M. Molnár // *Science of The Total Environment*. - 2017. - Vol. 595. - P. 903–911.
101. Feigl, V. Red Mud as a Chemical Stabilizer for Soil Contaminated with Toxic Metals / V. Feigl, A. Anton, N. Uzigner, K. Gruiz // *Water, Air, & Soil Pollution*. - 2011. - Vol. 223(3). - P. 1237–1247.
102. Feng, R. Field evaluation of in situ remediation of Cd-contaminated soil using four additives, two foliar fertilisers and two varieties of pakchoi / R. Feng, W. Qiu, F. Lian, Z. Yu, Y. Yang, Z. Song // *Journal of Environmental Management*. - 2013. - Vol. 124. - P. 17–24.
103. Friesl-Hanl, W. Immobilising of Cd, Pb, and Zn contaminated arable soils close to a former Pb/Zn smelter: a field study in Austria over 5 years / W. Friesl-Hanl, K. Platzer, O. Horak, M.H. Gerzabek // *Environmental Geochemistry and Health*. - 2009. - Vol. 31(5). - P. 581–594.
104. Fursman, O.C. Utilization of Red Mud Residues from Alumina Production / O.C Fursman. - 1970: United States Dept, of Interior, Bureau of Mines. – 32 p.
105. Gawu, S.K.Y. The proposed alumina industry and how to mitigate against the red mud footprint in Ghana / S.K.Y. Gawu, E.E. Amissah, J.S. Kuma. // *Journal of Urban and Environmental Engineering*. 2012. - Vol. 6. -No. 2. - P. 48 – 56.
106. Glenister, D.J. Dewatering and dry disposal of fine bauxite residue / D.J. Glenister, T.M. Abbot // *Dewatering Practice and Technology*. - 1989: Brisbane, Australia.
107. Gräfe, M. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry / M. Gräfe, G. Power, C. Klauber // *Hydrometallurgy*. - 2011. - Vol. 108(1-2). - P. 60–79.
108. Gray, C.W. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud / C.W. Gray, S.J. Dunham, P.G. Dennis, F.J. Zhao, S.P. McGrath // *Environmental Pollution*. - 2006. - Vol. 142(3). - P. 530–539.

109. Gu, H. Features of distribution of uranium and thorium in red mud / H. Gu, N. Wang, Y. Yang, C. Zhao, S. Cui // *Physicochem. Probl. Miner. Process.* - 2017. - Vol. 53 (1). - P. 110–120.
110. Guo, Y. Novel glass ceramic foams materials based on red mud / Y. Guo, Y. Zhang, H. Huang, K. Meng et al. // *Ceramics International.* - 2014. - Vol. 40(5). - P. 6677–6683.
111. Gupta, V.K. Removal of Chlorophenols from Wastewater Using Red Mud: An Aluminum Industry Waste / V.K. Gupta, I. Ali, V.K. Saini // *Environmental Science & Technology.* - 2004. - Vol. 38(14). - P. 4012–4018.
112. Hegedűs, M. Mobility of ^{232}Th and ^{210}Po in red mud / M. Hegedűs, E. Tóth-Bodrogi, J. Jónás, J. Somlai, T. Kovács // *Journal of Environmental Radioactivity.* - 2018. - Vol. 184-185. - P. 71–76.
113. Hu, G. Selective extraction of sodium from red mud by dry digestion / G. Hu, H. Tang, D. He, W. Sun, L. Wang // *Minerals Engineering.* - 2021. - Vol. 173, 107180.
114. Hu, W. Mechanical and microstructural characterization of geopolymers derived from red mud and fly ashes / W. Hu, Q. Nie, B. Huang, X. Shu, Q. He // *Journal of Cleaner Production.* - 2018. - Vol. 186. - P. 799–806.
115. Hua, Y. The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid-contaminated soil: A review / Y. Hua, K. V. Heal, W. Friesl-Hanl // *Journal of Hazardous Materials.* - 2017. - Vol. 325. - P. 17–30.
116. Huangfu, L. Development of Red Mud Coated Catalytic Filter for NO_x Removal in the High Temperature Range of 300–450 °C / L. Huangfu, A. Abubakar, C. Li, Y. Li, et al. // *Catalysis Letters.* - 2019. - Vol. 150(3). - P. 702–712.
117. Jamieson, E. Magnetic separation of Red Sand to produce value / E. Jamieson, A. Jones, D. Cooling, N. Stockton // *Minerals Engineering.* - 2006. - Vol. 19(15). - P. 1603–1605.
118. Jayansankar, K. Thermal Plasma Processing for the Production of Pig Iron from Various Sources / K. Jayansankar, S. Mohapatra, S.K. Routray, J.L. Gumaste, P.S. Mukherjee // *High Temperature Materials and Processes.* - 2009. - Vol. 28(1-2). - P. 1–8.
119. Jayasankar, K. Production of pig iron from red mud waste fines using thermal plasma technology / K. Jayasankar, P.K. Ray, A.K. Chaubey, A. Padhi, B.K. Satapathy, P.S. Mukherjee // *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials.* - 2012. - Vol. 19(8). - P. 679–684.
120. Kasai, T. Enrichment of Ti and Zr from Red Mud by Sulfuric Acid Leaching and Alkali Fusion / T. Kasai, T. Mizota, K. Takahashi // *Shigen-to-Sozai.* - 1994. - Vol. 110(12). - P. 987–991.
121. Kasliwal, P. Enrichment of titanium dioxide in red mud: a kinetic study / P. Kasliwal, P.S.T. Sai // *Hydrometallurgy.* - 1999. - Vol. 53(1). - P. 73–87.

122.Khairul, M. A. The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud / M.A. Khairul, J. Zanganeh, B. Moghtaderi // Resources, Conservation and Recycling. - 2019. - Vol. 141. - P. 483–498.

123.Kong, X. Acid transformation of bauxite residue: Conversion of its alkaline characteristics / X. Kong, M. Li, S. Xue, W. Hartley et al. // Journal of Hazardous Materials. - 2017. - Vol. 324. - P. 382–390.

124.Koumanova, B. Phosphate removal from aqueous solutions using red mud wasted in bauxite Bayer's process / B. Koumanova, M. Drame, M. Popangelova // Resources, Conservation and Recycling. - 1997. - Vol. 19(1). - P. 11–20.

125.Krivenko, P. Development of alkali activated cements and concrete mixture design with high volumes of red mud / P. Krivenko, O. Kovalchuk, A. Pasko, T. Croymans et al. // Construction and Building Materials. - 2017. - Vol. 151. - P. 819–826.

126.Kumar, A. A review on the utilization of red mud for the production of geopolymer and alkali activated concrete / A. Kumar, T.J. Saravanan, K. Bisht, K.I.S.A. Kabeer // Construction and Building Materials. - 2021. - Vol. 302, 124170. - 28 p.

127.Kumar, A. Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization / A. Kumar, S. Kumar // Construction and Building Materials. - 2013. - Vol. 38. - P. 865–871.

128.Lebedev, A.B. Use of Alumina Production Waste Red Mud During Molten Sulfur-Containing Slag Granulation / A.B. Lebedev, V.A. Utkov, V.Y. Bazhin // Metallurgist. – 2019. – Vol. 63. – No 7-8. – P. 727-732.

129.Li, G. Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts / G. Li, M. Liu, M. Rao, T. Jiang et al. // Journal of Hazardous Materials. - 2014. - Vol. 280. - P. 774–780.

130.Li, Y. Feasibility study of iron mineral separation from red mud by high gradient superconducting magnetic separation / Y. Li, J. Wang, X. Wang, B. Wang, Z. Luan // Physica C: Superconductivity. - 2011. - Vol. 471(3-4). - P. 91–96.

131.Li, Y. Preparation of red mud-based geopolymer materials from MSWI fly ash and red mud by mechanical activation / Y. Li, X. Min, Y. Ke, D. Liu, C. Tang // Waste Management. - 2019. - Vol. 83. - P. 202–208.

132.Li, Y. Properties of seawater neutralized bauxite residues and changes in chemical, physical and microbial properties induced by additions of gypsum and organic matter / Y. Li, R.J. Haynes, I. Chandrawana, Y.-F. Zhou // Journal of Environmental Management. - 2018. - Vol. 223. - P. 489–494.

- 133.Liang, W. Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties / W. Liang, S.J. Couperthwaite, G. Kaur, C. Yan et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2014. - Vol. 423. - P. 158–165.
- 134.Lima, M.S.S. Evaluation of red mud as filler in Brazilian dense graded asphalt mixtures / M.S.S. Lima, L.P. Thives // *Construction and Building Materials*. - 2020. - Vol. 260, 119894. - 9 p.
- 135.Liu, S. Sintered bayer red mud based ceramic bricks: Microstructure evolution and alkalis immobilization mechanism / S. Liu, X. Guan, S. Zhang, Z. Dou et al. // *Ceramics International*. - 2017. - Vol. 43(15). - P. 13004–13008.
- 136.Liu, W. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues / W. Liu, J. Yang, B. Xiao // *Journal of Hazardous Materials*. - 2009. - Vol. 161(1). - P. 474–478.
- 137.Liu, W. Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe / W. Liu, S. Sun, L. Zhang, S. Jahanshahi, J. Yang // *Minerals Engineering*. - 2012. - Vol. 39. - P. 213–218.
- 138.Liu, X. Utilization of red mud in cement production: a review / X. Liu, N. Zhang // *Waste Management & Research*. - 2011. - Vol. 29(10). - P. 1053–1063.
- 139.Liu, Y. Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals / Y. Liu, R. Naidu // *Waste Management*. - 2014. - Vol. 34(12). - P. 2662–2673.
- 140.Liu, Y. Recycling of iron from red mud by magnetic separation after co-roasting with pyrite / Y. Liu, B. Zhao, Y. Tang, P. Wan et al. // *Thermochimica Acta*. - 2014. - Vol. 588. - P. 11–15.
- 141.Liu, Y. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases / Y. Liu, R. Naidu, H. Ming // *Geoderma*. - 2011. - Vol. 163(1-2). - P. 1–12.
- 142.Liu, Z. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud—A review / Z. Liu, H. Li // *Hydrometallurgy*. - 2015. - Vol. 155. - P. 29–43.
- 143.Liu, Z. Treatment and utilization of red mud derived from Bayer process / Z. Liu, C. Yang, Z. Cheng, M. Ai // *Chin. J. Nonferr. Met.* - 1997. - Vol. 7(1). - P. 40-44.
- 144.Lombi, E. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment / E. Lombi, F.-J. Zhao, G. Zhang, B. Sun et al. // *Environmental Pollution*. - 2002. - Vol. 118(3). - P. 435–443.
- 145.Loy, D.A. Sol-Gel Processing of Hybrid Organic-Inorganic Materials Based on Polysilsesquioxanes / D.A. Loy // *In Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications: KICKELBICK, G., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany. - 2006. Materials. - 2014. - Vol. 7. - P. 715-721*

146. Mahinroosta, M. Recycling of Red Mud for Value-Added Applications: A Comprehensive Review / M. Mahinroosta, Z. Karimi, A. Allahverdi // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. - 2019. - 22 p.

147. Mahmood, S.N. Renal Vein Injury During Percutaneous Nephrolithotomy Procedure / S.N. Mahmood, H.M. Toffeq // Journal of Endourology Case Reports. - 2016. - Vol. 2(1). - P. 148–151.

148. Manfroï, E.P. Microstructure, mineralogy and environmental evaluation of cementitious composites produced with red mud waste / E.P. Manfroï, M. Cheriaf, J.C. Rocha // Construction and Building Materials. - 2014. - Vol. 67. - P. 29–36.

149. McConchie, D. An environmental assessment of the use of seawater to neutralise bauxite refinery wastes. In: V. Ramachandran and C.C. Nesbitt (eds.) Proceedings of the 2nd Internat. Symp. on Extraction and Processing for the Treatment and Minimisation of Wastes, The Minerals / D. McConchie, P. Saenger, R. Fawkes // Metals and Materials Soc., Scottsdale, Arizona, Oct., 1996. – 1996. – P. 407–416.

150. Mikhailov, A.V. The relationship between fractal properties and active porosity of peat compositions / A.V. Mikhailov, O.Z. Garmaev, A.S. Fedorov // Key Engineering Materials. – 2020. – Vol. 836 KEM. – P. 58-62.

151. Miller, M.O. The technological enhancement of normally occurring radioactive materials in red mud due to the production of alumina / M.O. Miller, D.A. Miller // Int. J. Spectrosc. - 2016. - Vol. 6. - P. 7.

152. MineralPrices.com – текст: электронный // MineralPrices.com [сайт]. – 2023. – URL: <https://mineralprices.com/> 28.08.2023).

153. Mishra, M.C. Neutralization of Red Mud with Organic Acids and Assessment of Their Usefulness in Abating pH Rebound / M.C. Mishra, B.H. Rao // Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste. - 2020. - Vol. 24(1), 04019026. - P. 10.

154. Mišík, M. Red mud a byproduct of aluminum production contains soluble vanadium that causes genotoxic and cytotoxic effects in higher plants / M. Mišík, I.T. Burke, M. Reismüller, C. Pichler et al. // Science of The Total Environment. - 2014. - Vol. 493. - P. 883–890.

155. Mukherjee, T.K. Recovery of pure vanadium oxide from bayer sludge / T.K. Mukherjee, S.P. Chakraborty, A.C. Bidaye, C.K. Gupta // Minerals Engineering. - 1990. - Vol. 3(3-4). - P. 345–353.

156. Mukiza, E. Preparation and characterization of a red mud-based road base material: Strength formation mechanism and leaching characteristics / E. Mukiza, X. Liu, L. Zhang, N. Zhang // Construction and Building Materials. - 2019. - Vol. 220. - P. 297–307.

157. Mukiza, E. Utilization of red mud in road base and subgrade materials: A review. *Resources* / E. Mukiza, L. Zhang, X. Liu, N. Zhang // *Conservation and Recycling*. - 2019. - Vol. 141. - P. 187–199.
158. Newman J. *Advanced Concrete Technology 2: Concrete Properties*. / J. Newman, B.S. Choo // Butterworth-Heinemann. - 2003. - 352 p.
159. Nikbin, I.M. Environmental impacts and mechanical properties of lightweight concrete containing bauxite residue (red mud) / I.M. Nikbin, M. Aliaghazadeh, Sh Charkhtab, A. Fathollahpour // *Journal of Cleaner Production*. - 2018. - Vol, 172/ - P. 2683–2694.
160. Nikraz, H.R. Comparison of Physical Properties between Treated and Untreated Bauxite Residue Mud / H.R. Nikraz, A.J. Bodley, D.J. Cooling, P.Y.L. Kong, M. Soomro // *Journal of Materials in Civil Engineering*. - 2007. - Vol. 19(1). - P. 2–9.
161. Ochsenkühn-Petropulu, M. Direct determination of lanthanides, yttrium and scandium in bauxites and red mud from alumina production / M. Ochsenkühn-Petropulu, T. Lyberopulu, G. Parissakis // *Analytica Chimica Acta*. - 1994. - Vol. 296(3). - P. 305–313.
162. Oprčkal, P. Remediation of contaminated soil by red mud and paper ash / P. Oprčkal, A. Mladenovič, N. Zupančič, J. Ščančar, R. Milačič, V.Z. Serjun // *Journal of Cleaner Production*. - 2020. - Vol. 120440. - 10 p.
163. Ordóñez, S. Catalytic hydrodechlorination of tetrachloroethylene over red mud / S. Ordóñez, H. Sastre, F.V. Díez // *Journal of Hazardous Materials*. - 2001. - Vol. 81(1-2). - P. 103–114.
164. Ordóñez, S. Characterisation and deactivation studies of sulfided red mud used as catalyst for the hydrodechlorination of tetrachloroethylene / S. Ordóñez, H. Sastre, F.V. Díez // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2001. - Vol. 29(4). - P. 263–273.
165. Ordóñez, S. Deactivation of red mud and modified red mud used as catalyst for the hydrodechlorination of tetrachloroethylene / S. Ordóñez, H. Sastre, F.V. Díez // *Studies in Surface Science and Catalysis*. - 1999. - P. 443–446.
166. Ordóñez, S. Hydrodechlorination of tetrachloroethylene over modified red mud: deactivation studies and kinetics / S. Ordóñez, H. Sastre, F. Díez // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2001. - Vol. 34(3). - P. 213–226.
167. Paramguru, R.K. Trends in red mud utilization – a review / R.K. Paramguru, P.C. Rath, V.N. Misra // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. - 2004. - Vol. 26(1). - P. 1–29.
168. Pepper, R.A. Comprehensive examination of acid leaching behaviour of mineral phases from red mud: Recovery of Fe, Al, Ti, and Si / R.A. Pepper, S.J. Couperthwaite, G.J. Millar // *Minerals Engineering*. - 2016. - Vol. 99. - P. 8–18.

169. Pérez-Villarejo, L. Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry / L. Pérez-Villarejo, F.A. Corpas-Iglesias, S. Martínez-Martínez, R. Artiaga, J. Pascual-Cosp // *Construction and Building Materials*. - 2012. - Vol. 35. - P. 656–665.

170. Perry, C. The Influence of Mortar-Aggregate Bond Strength on the Behaviour of Concrete in Uniaxial Compression / C. Perry, J.E. Gillott // *Cem. and Concr. Res.* - 1977. - №5. - P. 553-564.

171. Piirainen V.Yu., Deactivation of Red Mud by Primary Aluminum Production Wastes/ V.Yu. Piirainen, **A.A. Barinkova**, V.N. Starovoytov, and V.M. Barinkov // *Materials Science Forum* – 1040. – 2021. – P. 109–116.

172. Pollution Preparedness and Response – текст: электронный // International Maritime Organization [сайт]. – 2023. – URL: <https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Pollution-Response.aspx> 28.08.2023).

173. Power G. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices / G. Power; M. Gräfe; C. Klauber // *Hydrometallurgy*. - 2011. - Vol. 108(1-2). - P. 33–45.

174. Rai, S. Neutralization and utilization of red mud for its better waste management / S. Rai, K. Wasewar, J. Mukhopadhyay, C. Kyoo Yoo, H. Uslu. // *Archives of Environmental Science*. - 2012. - Vol. 6. - P. 13–33.

175. Raspopov, N.A. Reduction of iron oxides during the pyrometallurgical processing of red mud / N.A. Raspopov, V.P. Korneev, V.V. Averin, Y.A. Lainer et al. // *Russian Metallurgy (Metally)*. - 2013. - Vol. 2013(1). - P. 33–37.

176. Rath, S.S. Statistical Modeling Studies of Iron Recovery from Red Mud Using Thermal Plasma / S.S. Rath, A. Pany, K. Jayasankar, A.K. Mitra et al. // *Plasma Science and Technology*. - 2013. - Vol. 15(5). - P. 459–464.

177. Rivera, R.M. Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching / R.M. Rivera, B. Ulenaers, G. Ounoughene, K. Binnemans, T. Van Gerven // *Minerals Engineering*. - 2018. - Vol. 119. - P. 82–92.

178. Rivera, R.M. Neutralisation of bauxite residue by carbon dioxide prior to acidic leaching for metal recovery / R.M. Rivera, G. Ounoughene, C.R. Borra, K. Binnemans, T. Van Gerven // *Minerals Engineering*. - 2017. - Vol. 112. - P. 92–102.

179. Ruyters, S. The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Plant Toxicity and Trace Metal Bioavailability in Red Mud Contaminated Soil / S. Ruyters, J. Mertens, E. Vassilieva, B. Dehandschutter et al. // *Environmental Science & Technology*. - 2011. - Vol. 45(4). - P. 1616–1622.

180. Sabat, A.K. Strength and durability characteristics of stabilized red mud cushioned expansive soil / A.K. Sabat, S. Mohanta // *Int. J. Appl. Eng. Res. Dev.* - 2015. - Vol. 10. - P. 25867–25878.

- 181.Samal, S. Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India — A review / S. Samal, A.K. Ray, A. Bandopadhyay // *International Journal of Mineral Processing*. - 2013. - Vol. 118. - P. 43–55.
- 182.Samouhos, M. Controlled reduction of red mud by H₂ followed by magnetic separation / M. Samouhos, M. Taxiarchou, G. Pilatos, P.E. Tsakiridis et al. // *Minerals Engineering*. - 2017. - Vol. 105. - P. 36–43.
- 183.Samouhos, M. Greek “red mud” residue: A study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process / M. Samouhos, M. Taxiarchou, P.E. Tsakiridis, K. Potiriadis // *Journal of Hazardous Materials*. - 2013. - Vol. 254-255. - P. 193–205.
- 184.Santona, L. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals / L. Santona, P. Castaldi, P. Melis // *Journal of Hazardous Materials*. - 2006. - Vol. 136(2). - P. 324–329.
- 185.Scarsella, A. A novel and environmentally friendly process for the treatment of Bayer process residue / A. Scarsella, T. Leong, B. Henriksson // *Proceedings of the 9th International Alumina Quality Workshop, Perth, Australia*. - 2012. - P. 171-175.
- 186.Senff, L. Effect of red mud addition on the rheological behaviour and on hardened state characteristics of cement mortars / L. Senff, D. Hotza, J.A. Labrincha // *Construction and Building Materials*. - 2011. - Vol. 25(1). - P. 163–170.
- 187.Singh, M. Preparation of special cements from red mud / M. Singh, S.N. Upadhayay, P.M. Prasad // *Waste Management*. - 1996. - Vol. 16(8). - P. 665–670.
- 188.Smirnov, D.I. The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production / D.I. Smirnov, T.V. Molchanova // *Hydrometallurgy*. - 1997. - Vol. 45(3). - P. 249–259.
- 189.Smith, P.G. Reactions of Carbon Dioxide with Tri-Calcium Aluminate / P.G. Smith, R.M. Penniford, M.G. Davies, E.J. Jamieson // *Hydrometallurgy: Fifth international conference in honor of professor Ian Ritchie, Vancouver, BC, Canada*. - 2003. - P. 1705-1715.
- 190.Sridevi, G. Stabilization of Expansive Soil with Red Mud and Lime / G. Sridevi, S. Sahoo, S. Sen // *Ground Improvement Techniques and Geosynthetics*. - 2018. - P. 259–268.
- 191.Steshenko, A.B. Cement based foam concrete with hardening accelerators / A.B. Steshenko, A.I. Kudryakov, N.E. Ryabtseva // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. - 2020. - Vol. 911(012003). – 6 p.
- 192.Summers, R.N. Effect of application of bauxite residue (red mud) to very sandy soils on subterranean clover yield and P response / R.N. Summers, M.D.A. Bolland, M.F. Clarke // *Australian Journal of Soil Research*. - 2001. - Vol. 39(5). - P. 979-990.

193.Thakur, R.S. Utilization of red mud. 1. Analysis and utilization as raw-material for absorbents, building-materials, catalysts, filler, paints and pigments / R.S. Thakur, B.R. Sant // *J. Sci. Industr. Res.* - 1983. - Vol. 42 (2). - P. 87–108.

194.Thomas, G.A. Capacity of clay seals to retain residue leachate / G.A. Thomas, D.G. Allen, K.-H. Wyrwoll, D. Cooling, D. Glenister // In: *Proceedings of the 6th International Alumina Quality Workshop, Brisbane, Queensland, 8–13 September.* - 2002. - P. 233–239.

195.Tsakiridis, P.E. Synthesis of TiO₂ nano-powders prepared from purified sulphate leach liquor of red mud / P.E. Tsakiridis, P. Oustadakis, A. Katsiapi, M. Perraki, S. Agatzini-Leonardou // *Journal of Hazardous Materials.* - 2011. - Vol. 194. - P. 42–47.

196.Ujaczki, É. Re-using bauxite residues: benefits beyond (critical raw) material recovery / É. Ujaczki, V. Feigl, M. Molnár, P. Cusack et al. // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* - 2018. - Vol. 93(9). - P. 2498–2510.

197.Ujaczki, É. Red mud as acidic sandy soil ameliorant: a microcosm incubation study / É. Ujaczki, V. Feigl, É. Farkas, E. Vaszi et al. // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* - 2016. - Vol. 91(6). - P. 1596–1606.

198.Urík, M. Aluminium leaching from red mud by filamentous fungi / M. Urík, M. Bujdoš, B. Milová-Žiaková, P. Mikušová et al. // *Journal of Inorganic Biochemistry.* - 2015. - Vol. 152. - P. 154–159.

199.Uzun, D. Dissolution kinetics of iron and aluminium from red mud in sulphuric acid solution / D. Uzun, M. Gulfen // *Indian J. Chem. Technol.* - 2007. - Vol. 14. - P. 263–268.

200.Vachon, P. Chemical and biological leaching of aluminum from red mud / P. Vachon, R.D. Tyagi, J.C. Auclair, K.J. Wilkinson // *Environmental Science & Technology.* - 1994. - Vol. 28(1). - P. 26–30.

201.Wang J. Dissolution and passivation mechanisms of chalcopyrite during bioleaching: DFT calculation, XPS and electrochemistry analysis / J. Wang, X. Gan, H. Zhao, M. Hu et al. // *Minerals Engineering.* - 2016. - Vol. 98 - P. 264–278.

202.Wang, C. Neutralization of red mud using bio-acid generated by hydrothermal carbonization of waste biomass for potential soil application / C. Wang, X. Zhang, R. Sun, Y. Cao // *Journal of Cleaner Production.* - 2020. - Vol. 122525. - 42 p.

203.Wang, S. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes / S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tadé // *Chemosphere.* - 2008. - Vol. 72(11). - P. 1621–1635.

204.Wang, W. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA / W. Wang, Y. Pranolo, C.Y. Cheng // *Separation and Purification Technology.* - 2013. - Vol. 108. - P. 96–102.

205. Wong, J.W.C. Effectiveness of acidic industrial wastes for reclaiming fine bauxite refining residue (Red Mud) / J.W.C. Wong, G.E. Ho // *Soil Science*. - 1994. - Vol. 158(2). - P. 115–123.
206. Xiang, Q. Low-temperature Reduction of Ferric Iron in Red Mud / Q. Xiang, X. Liang, M.E. Schlesinger, J.L. Watson // *Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania)*, The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Jan 2001. - 2001. - P. 157-162.
207. Xie, F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions / F. Xie, T.A. Zhang, D. Dreisinger, F. Doyle // *Minerals Engineering*. - 2014. - Vol. 56. - P. 10–28.
208. Yadav, V.S. Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud / V.S. Yadav, M. Prasad, J. Khan, S.S. Amritphale et al. // *Journal of Hazardous Materials*. - 2010. - Vol. 176(1-3). - P. 1044–1050.
209. Yalçın, N. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes / N. Yalçın, V. Sevinç // *Ceramics International*. - 2000. - Vol. 26(5). - P. 485–493.
210. Yang, J. Preparation of glass-ceramics from red mud in the aluminium industries / J. Yang, D. Zhang, J. Hou, B. He, B. Xiao // *Ceramics International*. - 2008. - Vol. 34(1). - P. 125–130.
211. Yang, Y. Iron recovery from the leached solution of red mud through the application of oxalic acid / Y. Yang, X. Wang, M. Wang, H. Wang, P. Xian // *International Journal of Mineral Processing*. - 2016. - Vol. 157. - P. 145–151.
212. Yang, Y. Recovery of iron from red mud by selective leach with oxalic acid / Y. Yang, X. Wang, M. Wang, H. Wang, P. Xian // *Hydrometallurgy*. - 2015. - Vol. 157. - P. 239–245.
213. Yin, Y. Adsorption of inorganic and organic phosphorus onto polypyrrole modified red mud: Evidence from batch and column experiments / Y. Yin, G. Xu, Y. Xu, M. Guo et al. // *Chemosphere*. - 2022. - Vol. 286, 131862. - P. 8.
214. Yu, Z. Red-mud treatment using oxalic acid by UV irradiation assistance / Z. Yu, Z. Shi, Y. Chen, Y. Niu et al. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. - 2012. - Vol. 22(2). - P. 456–460.
215. Zhang, H. Performance enhancement of porous asphalt pavement using red mud as alternative filler / H. Zhang, H. Li, Y. Zhang, D. Wang et al. // *Construction and Building Materials*. - 2018. - Vol. 160. - P. 707–713.
216. Zhao, Z. Recovery of gallium from Bayer liquor: A review / Z. Zhao, Y. Yang, Y. Xiao, Y. Fan // *Hydrometallurgy*. - 2012. - Vol. 125-126. - P. 115–124.
217. Zhong, L. Extraction of alumina and sodium oxide from red mud by a mild hydro-chemical process / L. Zhong, Y. Zhang, Y. Zhang // *Journal of Hazardous Materials*. - 2009. - Vol. 172(2-3). - P. 1629–1634.

218.Zhou, H. Extraction of scandium from red mud by modified activated carbon and kinetics study / H. Zhou, D. Li, Y. Tian, Y. Chen // Rare Metals. - 2008. - Vol. 27(3). - P. 223–227.

219.Zhu, D. Recovery of Iron From High-Iron Red Mud by Reduction Roasting With Adding Sodium Salt / D. Zhu, T. Chun, J. Pan, Z. He // Journal of Iron and Steel Research, International. - 2012. - Vol. 19(8). - P. 1–5.

220.Zinoveev, D. Influence of Na₂CO₃ and K₂CO₃ Addition on Iron Grain Growth during Carbothermic Reduction of Red Mud / D. Zinoveev, P. Grudinsky, A. Zakunov, A. Semenov et al. // Metals. - 2019. - Vol. 9(12), 1313. - 21 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Патент на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2788695

ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЕ УДОБРЕНИЕ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Пиирайнен Виктор Юрьевич (RU), Михайлов Александр Викторович (RU), Старовойтов Владимир Николаевич (RU), Баринкова Анастасия Александровна (RU)*

Заявка № **2022117757**

Приоритет изобретения **30 июня 2022 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **24 января 2023 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **30 июня 2042 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Документ подписан электронной подписью
Сертификат 68b8007e14e40f0a94eabd24145d5c7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 2.03.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт внедрения результатов диссертационной работы

Утверждаю

Исполнительный директор
ООО НПКФ «Эпицентр»
Дяченко Андрей Сергеевич

Дата « 3 » мая 2024 г.

АКТ

об использовании результатов
кандидатской диссертацииБаринковой Анастасии Александровны, соискателя ученой степени
по научной специальности 2.6.17. Материаловедение

Комиссия ООО НПКФ «Эпицентр» в составе:

Председатель Дяченко А.С.;Члены комиссии: Звездин О.И., Бровкин Е.В., Кузнецова Л.М.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «Разработка процессов формирования композиционных материалов на основе отходов глиноземного производства», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.17 – «Материаловедение» применяются в деятельности ООО НПКФ «Эпицентр» при разработке проектов организации производства композиционных материалов природоохранного направления использования, в частности:

- для разработки методов утилизации промышленных отходов с целью минимизации природоохранных рисков;
- в использовании инженерной методики расчета материального баланса исходных компонентов композиции, состава и конечных продуктов для разработки поточных линий и для выбора технологического оборудования;
- для разработки практических рекомендаций по применению полученной композиции в проектах по рекультивации выработанных горных территорий (биологический этап рекультивации с созданием питательного слоя грунта для выращивания растений).

Использование результатов диссертационной работы на практике позволяет:

- сократить количество промышленных отходов производства (красного шлама) со снижением затрат на текущее обслуживание хвостохранилищ;

- создать на базе отходов горного производства и органоматериалов безопасного применения композиции для использования в проектах рекультивации выработанных горных территорий;
- создать нового вида материалы природоохранного направления использования с высокими эксплуатационными свойствами (прочностные характеристики необходимые для хранения, транспортировки и внесения в грунт) и свойствами пролонгированного действия, позволяющие создать необходимую среду для озеленения выработанных пространств.

Решение принято членами комиссии ООО НПКФ «Эпицентр».

Председатель комиссии

Исполнительный директор  Дяченко А.С.
(подпись) Ф.И.О.

Члены комиссии:

Главный инженер проекта  Звездин О.И.
(подпись) Ф.И.О.

Ведущий специалист  Бровкин Е.В..
(подпись) Ф.И.О.

Заведующий лабораторией
растениеводства, к.б.н.  Кузнецова Л.М.
(подпись) Ф.И.О.