

На правах рукописи

Баринкова Анастасия Александровна



**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ОТХОДОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Специальность 2.6.17. Материаловедение

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2024

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Пирайнен Виктор Юрьевич

Официальные оппоненты:

Шопперт Андрей Андреевич

доктор технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», научная лаборатория перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, ведущий научный сотрудник;

Грецов Николай Васильевич

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный горный университет», деканат инженерно-экономического факультета, декан.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», г. Самара.

Защита диссертации состоится **23 сентября 2024 г. в 10:00** на заседании диссертационного совета ГУ.9 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, **аудитория № 1171а.**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 23 июля 2024 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



ЕФИМОВ
Александр Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 безот-

ходно 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 явля-

ются 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 достижения поставленной цели необходимо решить 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:

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);

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.

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 тео-

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

На защиту выносятся следующие 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. 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 Мо-

лодых 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. Результаты диссертационного исследования отражены в 9 печатных работах, 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 и в 3 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен патент на изобретение.

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, пяти глав с выводами по каждой из 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы и степень ее разработанности, сформулированы цель, идея, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту, отражены степень достоверности работы, список меропри-

ятий, на которых она была апробирована, личный вклад автора и данные о публикациях.

В первой главе представлен обзор состояния изученности рассматриваемой темы диссертации. Выполнено аналитическое исследование научно-технической литературы по существующим способам переработки и утилизации красного шлама, каждый из которых был проанализирован на возможность его крупномасштабной применения. Отмечено, что наиболее перспективным способом является использование отхода в качестве компонента или основы для получения материалов различного назначения за счет возможности его введения до 80 % от общей массы. Исходя из результатов проведенного анализа, в конце первой главы были сформулированы актуальность, цель и задачи научного исследования.

Во второй главе представлена методология исследования, методы нейтрализации щелочности красного шлама, получения композиционных материалов и проведения механических 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 их химический и гранулометрический составы. В конце второй главы сформулированы выводы и даны рекомендации по использованию полученных результатов.

В третьей главе представлены результаты исследования по снижению значения водородного показателя красного шлама и установлению зависимости между количеством добавленного отхода в композиционную смесь и механическими характеристиками композитов. Проведен полный факторный эксперимент определения влияния исходных компонентов на прочность бетонов. Разработана технология получения бетонов.

В четвертой главе отражены результаты исследований: по химическому взаимодействию красного шлама и верхового торфа, установлению влияния соотношений компонентов шламово-торфяной смеси на механические характеристики гранул. Проведен полный факторный эксперимент определения влияния сырьевых

компонентов на статическую прочность и процент крошимости шламово-торфяных гранул. Разработана технология получения шламово-торфяных смесей. Дополнительно определена степень всхожести и интенсивность прорастания побегов овса при добавлении композиции в почву.

В пятой главе проведен 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.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

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.

В качестве исходных компонентов для изготовления композиционной смеси для получения бетонов были использованы: красный шлам рН=12,7 (таблица 1), портландцемент М-500, строительный песок, щебень гранитный фракцией 2-5 мм. В качестве кислотного реагента использован 30-ти % раствор серной кислоты, в качестве уменьшающей водопотребления добавки использован пластификатор (на основе полиметиленафталинсульфоната натрия модифицированного).

Таблица 1 - Химический состав красного шлама, % масс

Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	MgO	$Na_2O_{(общ.)}^*$	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

Красный шлам является мелкодисперсным материалом с высокоразвитой поверхностью частиц (более 95% отхода имеет размер менее 0,05 мм). Такой размер частиц является причиной высокой адсорбционной способности отхода, следствием которой, в

свою очередь, является необходимость введения дополнительного, относительно ГОСТ 27006-2019, количества воды в цементный раствор. Поскольку бокситовый остаток является высокощелочным отходом, то его использование в качестве компонента композиционной смеси без предварительной нейтрализации приводит к щелочно-силикатной реакции (ЩСР) в готовом продукте.

Для снижения щелочности красного шлама использовался 30-ти % раствор серной кислоты. Выбор реагента обусловлен получением натриевой соли серной кислоты, которая является регулятором кислотности, поддерживающим рН на определенном уровне.

Для проведения нейтрализации на первоначальном этапе была подготовлена взвесь, состоящая из сухого красного шлама и воды в соотношении 1:2. Далее ко взеси был добавлен технический 30-ти % раствор серной кислоты. Расчет необходимого количества раствора серной кислоты выполнен по формуле 1.

$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{m_2}{M_2}, \quad (1)$$

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.

В результате установлено что для снижения щелочности красного шлама (рН=12,7) необходимо добавление 30-ти % раствора серной кислоты к отходу в соотношении 1:4 в пересчете на граммы. При протекании реакции нейтрализации происходит снижение адсорбционной способности бокситового остатка, что отражается на уменьшении водопоглощения композиционной смеси при добавлении к ней отхода. Также уменьшается вероятность возникновения щелочной коррозии, которая ведет к снижению прочности бетона и способствует увеличению скорости его разрушения и уменьшению прилагаемой для этого нагрузки.

Для определения влияния предварительной нейтрализации отхода на прочностные характеристики при проведении испытаний на сжатие было подготовлено несколько вариантов смеси, один из которых с предварительно нейтрализованным красным шламом (таблица 2). В качестве исходных компонентов использованы красный шлам, портландцемент М-500 (ПЦ), строительный песок (П),

щебень гранитный фракцией 2-5 мм (Щ). Композиционная смесь была получена путем смешения сыпучих составляющих с последующим введением воды и перемешиванием. Перед смешением красный шлам был предварительно высушен и измельчен. Затворение смесей производилось без добавления в них пластификатора в разъемные формы 40х40х40 мм. Прочность на сжатие бетонных образцов определялась на 28 сутки на испытательном прессе Controls 65-L1132.

Установлено, что композиционная смесь для получения строительного бетона, содержащая нейтрализованный красный шлам, обеспечивает уменьшение на 9% водопоглощения и увеличение на 14% прочности бетона.

Известно, что количество содержания отхода в композите напрямую влияет на прочность бетона. Для расчета процентного содержания добавляемого красного шлама и определения его влияния на прочность бетона был выполнен полный факторный эксперимент определения влияния входных факторов на выходной параметр с получением уравнения регрессии (формула 2).

$$Y = 49,196 - 5,78A - 6,3408B + 1,11875AB, \quad (2)$$

где A – соотношение песка к портландцементу, B – соотношение красного шлама к портландцементу.

Согласно уравнению определено, 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.

После получения уравнения регрессии были проведены экспериментальные исследования. В качестве исходных компонентов использованы предварительно нейтрализованный красный шлам, портландцемент М-500, строительный песок. Композиционный материал получен аналогично ранее описанному технологическому процессу. Соотношения компонентов и результаты прочностных испытаний представлены в таблице 3.

Экспериментально установлено, что при увеличении количества добавляемого отхода в цементную смесь свыше 55% прочность снижается более чем на 12% относительно образцов с 30% его содержанием.

Для расчета процентного содержания добавляемого пластификатора и определения его влияния на прочность бетона был выполнен полный факторный эксперимент определения влияния входных факторов на выходной параметр с получением уравнения регрессии (формула 3).

$$Y = 37,27 - 4,4045B + 244C + 253BC, \quad (3)$$

где B – соотношение красного шлама к портландцементу, C – соотношение пластификатора к общей массе.

Согласно уравнению определено, что увеличение количества содержания пластификатора относительно общей массы цементной смеси незначительно влияет на повышение прочности бетона.

После получения уравнения регрессии, были проведены экспериментальные исследования. В качестве исходных компонентов использованы предварительно нейтрализованный красный шлам, портландцемент М-500, строительный песок и пластификатор. Композиционная смесь была получена аналогичным способом с ранее описанным. Затворение смесей производилось с предварительным добавлением в воду пластификатора. Формование смеси, сушка и испытание композиционных материалов на прочность проведено аналогично ранее описанной методике. Для исследования были выбраны соотношения компонентов композиционной смеси по сухому веществу ПЦ/П/КШ, как 1:2:2. Процентное соотношение добавляемого пластификатора от общей массы затворенной водой смеси варьировалось в диапазоне от 0,001 до 0,005.

Экспериментально установлено, что введение пластификатора в смесь снижает ее водопотребность на 15% и способствует увеличению сопротивления разрушению композиционного материала до 41%. Увеличение долевого содержания в композиционной смеси пластификатора ведет к незначительному повышению прочности бетона, что отражено на рисунке 1.

Для обоснования конкурентоспособности композиционного материала был проведен расчет сырьевых затрат на изготовление 1 кг

предлагаемого бетона. Определено снижение стоимости бетона с красным шламом более чем на 3 % относительно стандартного бетона аналогичной марки согласно ГОСТ 27006-2019 Предлагаемый композиционный материал может найти свое применение для заливки фундаментов зданий и сооружений, строительства площадок, дорожек, подпорных стенок и отмосток, малонагруженных опорных конструкций.

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.

В качестве исходных компонентов для изготовления шламово-торфяной композиции были использованы: красный шлам рН=12,7 (таблица 1) и верховой торф Заозерского месторождения Ломоносовского района Ленинградской области рН=3,5 со степенью разложения 18% (таблица 4).

Таблица 4 - 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

Известно, что использование торфяного сырья в качестве почвоулучшителя без предварительной нейтрализации малоэффективно. более того, зачастую оно отрицательно влияет на качество возвращаемых растений. Красный шлам также без предварительной нейтрализации при попадании в грунт негативно сказывается на окружающей среде, загрязняя ее. Для нейтрализации химической активности двух компонентов было подготовлено несколько составов композиционной смеси, в котором содержание красного шлама в композиционной смеси варьировалось в диапазоне от 41,75 до 57,65 % по сухому веществу, а торфа от 42,35 до 58,25 %. Взаимная нейтрализация компонентов достигается при содержании красного шлама по сухому веществу в диапазоне 46,7-53,7% от общей массы смеси, а торфа в диапазоне 46,3-53,3%, соответственно.

Для расчета процентного содержания компонентов композиционной смеси и их влияния на статическую прочность и крошимость гранул был выполнен полный факторный эксперимент

определения влияния входных факторов на выходной параметр с получением уравнения регрессии (формула 4).

$$Y = 0,1323 + 4,7137A - 2,8218B + 1,8367AB, \quad (4)$$

где А – количество торфа (% по сух. ве-ву), В – соотношение красного шлама (% по сух. в-ву).

После получения уравнения регрессии, были проведены экспериментальные исследования на определение влияния соотношений красного шлама и торфа в композиционной смеси на статическую прочность и крошимость получаемых гранул. Композиционная смесь была получена путем смешения двух предварительно измельченных составляющих. 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% (ГОСТ 26718-85) и объемной усадки гранул 40 – 50% (ГОСТ 12248.6 – 2020) от изначального веса. 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 крошимости было выполнено путем 10-ти кратного сбрасывания с высоты 2 м на бетонный пол, а оценка качества гранул проводилась в соответствии ГОСТ 54248-2010. Результаты испытаний обобщены и сведены в таблицу 5.

Установлено, что смеси с нейтральным показателем кислотности обеспечивают необходимые прочностные характеристики согласно ГОСТ 51520-99. Включение более чем 53,7% красного шлама от общей массы по сухому веществу ведет к снижению статической прочности и увеличению крошимости гранулированного композита (рисунки 2 и 3).

Дополнительно был проведен вегетационный эксперимент на определение степени всхожести семян овса и интенсивности прорастания побегов для предварительного установления пригодности применения предлагаемого композиционного материала в качестве почвоулучшителя. Результаты исследований показали, что применение предлагаемой композиции способствует увеличению всхожести семян с 88% до 96%, а также длины побегов на 75%.

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. Следует также отметить, что стоимость сырьевых затрат на изготовление продукции из предлагаемого материала более чем на 30% ниже относительно затрат необходимых для получения традиционных минеральных смесей.

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 отмосток, 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 КШ/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 полный факторный эксперимент 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 натурных 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 натурных 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 ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. **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.

2. **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.

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования:

3. 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. – pp. 109–116.

4. 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. 39-45.

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

Публикации в прочих изданиях:

6. **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 мая – 06 2021 года. Vol. 2. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2021. – Р. 114-115.

7. 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.

8. **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.

9. **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

Патенты на объекты интеллектуальной собственности:

10. 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: СПбГУ. – 7 с.

Таблица 2 – Влияние нейтрализации на прочность опытных образцов

№	Соотношение компонентов композиционной смеси по сух. в-ву, %				Водопотребление от общ. массы, %	Прочность на сжатие, Р (МПа)
	ПЦ	Щ	П	КШ		
1	20,00	50,00	30,00	-	9,92	19,09
2	20,00	50,00	-	30,00	25,00	17,6
3	20,00	50,00	-	30,00*	27,36	20,36

* - предварительная нейтрализация

Таблица 3 - Влияние красного шлама на прочность опытных образцов

№	Соотнош. компонентов композиционной смеси по сух. в-ву, %			Водопотребление от общ. массы, %	$\rho_{ср}$, кг/м ³	Прочность на сжатие, Р (МПа)
	ПЦ	П	КШ			
1	20,00	50,00	30,00	29,01	2110,0	20,75
2	20,00	45,00	35,00	30,25	2039,0	20,54
3	20,00	40,00	40,00	31,08	1993,0	20,22
4	20,00	35,00	45,00	32,69	1944,0	19,78
5	20,00	30,00	50,00	33,89	1867,0	19,33
6	20,00	25,00	55,00	34,43	1790,0	18,41
7	20,00	20,00	60,00	35,87	1668,0	14,02
8	20,00	15,00	65,00	36,14	1541,0	12,95
9	20,00	10,00	70,00	37,38	1464,0	10,38
10	20,00	5,00	75,00	38,61	1382,0	8,71
11	20,00	-	80,00	40,54	1303,0	7,51

Таблица 5 - Прочностные характеристики опытных образцов

№	Соотношение компонентов по сух. в-ву, %		рН композиции	Крошимость, %	Статическая прочность, МПа
	КШ	торф			
1	50,0	50,0	7,0	5,0	1,65
2	46,7	53,3	7,0	4,0	1,80
3	53,7	46,3	7,0	5,5	1,48
4	56,4	43,6	7,5	16,0	1,16
5	60,1	39,9	8,0	25,5	1,03
6	41,8	58,2	6,5	3,0	2,64
7	38,0	62,0	6,0	2,5	3,31

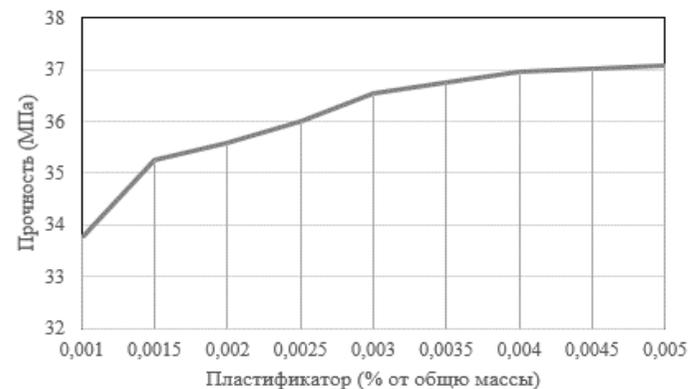


Рисунок 1 - Влияние содержания пластификатора на прочность бетона

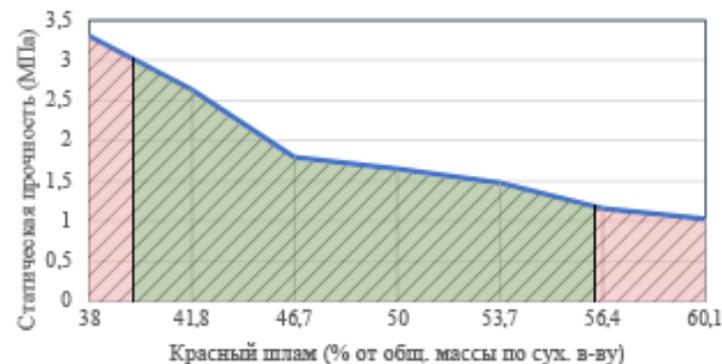


Рисунок 2 - Влияние содержания КШ на статическую прочность гранул

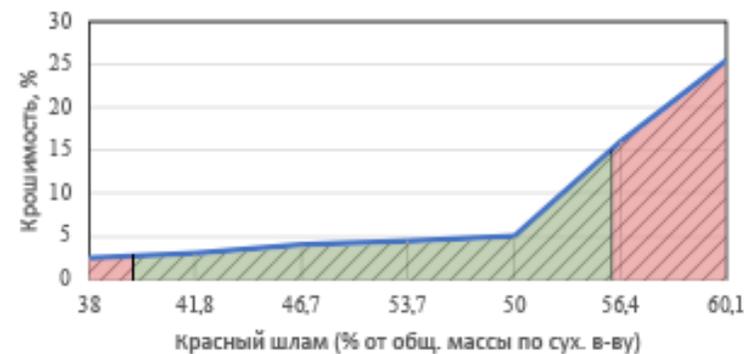


Рисунок 3 - Влияние содержания КШ на крошимость гранул