

CRVENI MULJ KAO BAZA ZA SINTEZU ŽELJEZOVITIH CEMENATA RED MUD AS BASE FOR FERROUS CEMENT SYNTHESIS

J. Mikić¹, M. Sudar²

¹ *Fabrika glinice "Birač" Zvornik, BiH*

² *Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, BiH*

Izvod

Korišćenje crvenog mulja, otpadnog produkta i balasta u proizvodnji glinice, dugogodišnja mora naučnih radnika iz oblasti industrijske metalurgije, jednog će dana svakako postati stvarnost. Tome će, između ostalog, pomoći i ekspanzija cementne industrije, po pitanju asortimana proizvoda i raznolikosti sirovinke osnove. U ovom radu su date teoretske postavke takvog pokušaja, kao i računski pokazatelji pripreme šarže i dobijanja klinkera, koji bi posjedovao dosta cijenjenih i kvalitetnih osobina za specijalnu upotrebu. Određene poteškoće, zbog povećanog sadržaja alkalija i otežanog sinterovanja ovakve sirovinke smjese, nisu nepremostive.

Ključne riječi : crveni mulj, glina, krečnjak, željezoviti cementi

Abstract

Consumption of red mul, of huge ballast in alumina production is nightmare for scientists who are working in the area of industrial metallurgy, one day will become reality. Among other things of cement industry is going to help regrading assortment of products and diversity of raw material base. In this document, theoretical bases of the mentioned attempt are presented, as well as calculated indicators of charge preparation and obtaining klinker which would have a lot of good quality characters for special use. Certain difficulties, due to increased content of alkali and harder sintering of this material mixture, are not insuperable.

Key words: red mud, clay, limestone, iron cements.

1. UVODNI DIO

Proizvodnja glinice po Bajеровом postupku se zasniva na selektivnoj rastvorljivosti Al_2O_3 – komponente boksitne rude u alkalnim rastvorima, a kao nerastvorni dio ostaje crveni mulj, koji se kao balast odlaže na muljne deponije, gdje predstavlja permanentnu ekološku opasnost za zemlju, vodu i vazduh. Iako predstavlja potencijalnu mineralnu sirovinu za dalju preradu, jer posjeduje dosta korisnih sastojaka, od kojih su najinteresantniji Fe_2O_3 (40 – 50 %), zatim Al_2O_3 (12 – 18 %), SiO_2 (10 – 16 %), TiO_2 (6 – 8 %) itd., crveni mulj nije našao širu industrijsku ili građevinsku upotrebu, prvenstveno zbog štetnog uticaja alkalne komponente (5 – 10 % Na_2O), te otežane manipulacije, zbog ljepljivosti u transportu. Stoga se smatra značajnim svaki pokušaj razrade

mogućnosti njegove šire upotrebe, u kom smislu je koncipiran i ovaj rad, kao jedan u nizu pokušaja u pravcu, sa kojeg ne treba odustajati.

2. TEORETSKI DIO

Prema navedenom hemijskom sastavu crvenog mulja postoji mogućnost njegove upotrebe kao sirovinke osnove za proizvodnju cementa, koji bi se zbog povećanog sadržaja željezne komponente mogao svrstati u kategoriju željezovitih cementa. Željezoviti cementi za razliku od portland cementa, koji se obično baziraju na krečnjačko – silikatnom sastavu, ili aluminatnih cementa koji su zasnovani na krečnjačko – aluminatnom sastavu, koncipirani su na krečnjačko – feritnom, alumoferitnom, pa čak i na alumoferitno – silikatnom sastavu. Kod portlandcementnog klinkera, pored dve krečnjačko-silikatne forme nosilaca vezivih osobina – alita i belita, sadržane su i dve manje značajne mineralne forme, a to su trikalcijum aluminat $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) (4 – 12 % u klinkeru) i tetrakalcijum alumoferit $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF), pod nazivom braunmillerit (10 – 20 % u klinkeru) – kao nosioci topiteljnih osobina sirovinke smjese. Kod željezovitih cementa, kao i kod aluminatnih, nije prisutna mineralna forma trikalcijum aluminata (C_3A). Cementi izloženi sulfatnoj koroziji treba da imaju što manje minerala C_3A , zbog naknadnog stvaranja minerala etringita i njegovog razarajućeg uticaja na strukturu betona. Opšte je poznato da se smanjenjem sadržaja C_3A povećava stabilnost cementa na djelovanje sulfatnih rastvora i da postoji opšta zavisnost između sadržaja C_3A i otpornosti na sulfate, pa je jedna od metoda povećanja otpornosti portland cementa na sulfate zamjena trikalcijum aluminata – tetrakalcijum alumoferitom. Otpornost na sulfate cementa na bazi C_4AF se objašnjava time, da se kod hidratacije alumoferita stvara znatna količina gela željeznog oksida $\text{FeO}(\text{OH})$, koji se taloži na površini čestica cementa i betona spriječavajući njihovu koroziju u prisustvu rastvora Cl^- i SO_4^{2-} .

Sličan mehanizam je kod aluminatnih cementa gdje zaštitnu ulogu vrše geli $\text{Al}(\text{OH})_3$. Alumoferiti imaju promjenljiv sastav i molekularna formula C_4AF izražava samo najrasprostranjeniji odnos u njima. Zbog toga je za karakterisanje klinkera uveden aluminatni modul ($p = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$), koji definiše sastav aluminatne faze u klinkeru. On vrlo jasno razgraničava portland cement ($p = 0,9 - 3$) od drugih vrsta cementa. Kod bijelih cementa je dosta veći – iznad 10, a kod aluminatnih cementa posjeduje još veće vrijednosti. Kod željezovitih (alumoferitnih) cementa veličina aluminatnog modula je niža, od vrijednosti za portland cement. Kod molarnog odnosa $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ jednakom 1 ($p = 0,64$), smatra se da se u klinkeru stvara samo C_4AF (cement ferari). Ako je $p > 0,64$ u klinkeru su osim C_4AF prisutni i aluminati. Ako je $p < 0,64$ u klinkeru se stvaraju alumoferiti promjenljivog sastava, od C_4AF (preko C_6AF_2) do C_2F , a sastav alumoferita se može izraziti formulom $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$. U svim slučajevima je odnos oksida $\text{CaO} : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 2$. Zavisnost sastava alumoferita od vrijednosti modula p je dat u tabeli 1.

Tabela 1. Zavisnost sastava kalcijum – alumoferita od vrijednosti modula p .

Klinker	P	Kalcijum - alumoferit
Visokoaluminatni	$> 1,92$	C_8A_3F
Aluminatni	$1,92 - 1,28$	$C_8A_3F - C_6A_2F$
Normalni	$1,28 - 0,64$	$C_6A_2F - C_4AF$
Celitni	$0,64 - 0,32$	$C_4AF - C_6AF_2$
Feritni	$< 0,32$	$C_6AF_2 - C_2F$

U sistemu $CaO - Fe_2O_3$ u zavisnosti od odnosa komponenata i uslova sinteze stvaraju se C_2F , CF ili CF_2 , od kojih najveću vrijednost u tehnologiji cementa imaju C_2F i CF . U takve cimente spadaju tzv. rudni cementi, kod kojih se glina djelimično ili u potpunosti zamjenjuje željeznom rudom, pa praktično ne sadrže kalcijum aluminate. Takvi cementi su stabilniji na djelovanje sulfatne sredine i karakterišu se povećanom otpornošću na kiseline, ali se odlikuju usporenim očvršćavanjem. U sistemu $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ kalcijum feriti stvaraju čvrste rastvore sa kalcijum aluminatima – alumoferite, čija je zajednička formula $Ca_2(Al_pFe_{1-p})_2O_2$, gdje je $p = 0 \div 0,7$. Maksimalni sastav u visokoželjezovitoj oblasti sistema $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ je C_2F , a u visokoaluminatnoj – C_6A_2F , ili po drugim podacima C_8A_3F . Belitno-alumoforitni cementi, koji sadrže belit i alumoferite u poređenju sa portland cementom se karakterišu dužim vremenom vezivanja i sporijim očvršćavanjem, te nižom toplotom hidratacije ($524 \text{ J/g} : 1315 \text{ J/g}$). Za 180 dana očvršćavanja veličine čvrstoće belitno-alumoferitnog i portland cementa se izjednačavaju. Otsustvo mineralne faze alita je uzrokovano niskom temperaturom sinterovanja ovakvih vrsta cemenata, koja omogućava stvaranje samo belitne komponente. Pečenje visoko-željezovitih klinkera protiče na sniženim temperaturama ($1150 - 1280 \text{ }^\circ\text{C}$), zbog visoke mineralizacione sposobnosti željeznog oksida. Međutim, proces sinterovanja se karakteriše malom stabilnošću, zbog lake topivosti šarže, što otežava upravljanje rotacionim pećima i dobijanje kvalitetnog klinkera sa stabilnim faznim sastavom i osobinama. Za ocjenu uticaja hemijskog sastava na sinterovanost koristi se veličina dvojnog modula np (silikatni x aluminatni), gdje vrijednost n karakteriše količinu nastale tečne faze, a p – njen viskozitet. Kod niske vrijednosti $np < 2,5$ kod sinterovanja se stvaraju nalepci i komadi, što otežava normalno eksploatisanje peći, a to se može ublažiti uvođenjem dijela samljevenog klinkera u šaržu.

Pošto crveni mulj ima u svom sastavu povećanu količinu alkalne komponente, to postoji opasnost od probijanja normativa za dozvoljeni sadržaj alkalija u sastavu cemenata, koji iznosi $0,3 - 1,0 \%$, a u pojedinim slučajevima dostiže i do $1,5 \%$, što sve zavisi od njihovog sadržaja u polaznim sirovinskim materijalima, kao i od uslova sublimacije u procesu pečenja. Alkalije ispoljavaju negativan uticaj prilikom sinterovanja klinkera obarajući količinu C_3S komponente, što u ovom slučaju ne pravi problem, te prilikom očvršćavanja betona može doći do takozvane alkalno – silikatne reakcije, koja u krajnjem slučaju dovodi do fizičke degradacije betona. Opasnost od alkalno – silikatne reakcije se može predupređiti dodatkom pucolana u cement, pošto pucolan

apsorbuje alkalije vezujući se hemijski sa njima, pre nego što dođe do reakcije sa silikatima agregata.

2. RAČUNSKI DIO

Proračun sastava šarže za sinterovanje i očekivanog hemijskog i mineralošskog sastava klinkera

Radi sagledavanja procesa sinterovanja i karakteristika željezovitih cemenata sa širim dijapazonom aluminatnog modula od 0,25 do 1,00 napravljen je proračun za četiri kombinacije sirovinskih materijala. Sastav sirovinskih komponenata je dat u tabeli 2, a njihov hemijski sastav u tabeli 3.

Tabela 2. Prikaz sastava šarži sa njihovim aluminatnim modulom

Redni broj šarže	Alum. modul (p)	Sirovinski sastav šarže
1	0,25	Crveni mulj, željezna ruda, krečnjak
2	0,45 – 0,50	Crveni mulj, krečnjak
3	0,64	Crveni mulj, glina, krečnjak
4	1,00	Crveni mulj, glina, krečnjak

Tabela 3. Hemijski sastav polaznog sirovinskog materijala (%)

Sir. materijal	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	GŽ	P
Crveni mulj	5,89	13,29	17,75	40,05	5,17	-	-	7,40	10,45	0,44
Željezna ruda	-	8,43	-	75,42	-	3,25	-	-	12,90	-
Glina	0,59	65,15	14,70	7,93	1,00	-	4,28	0,75	5,24	1,85
Krečnjak	52,89	1,43	1,60	0,40	-	-	0,50	-	43,18	4,00

Za proračun sadržaja sirovinskih komponenti u šarži korišćena je najrasprostranjenija metodologija proračuna po zadatim moduskim karakteristikama – koeficijentu zasićenja (KZ), silikatnom (n) i aluminatnom (p) modulu. Aluminatni modul je zadat za svaku šaržu (tabela 2), a KZ = 0,90 u svim slučajevima.

Koeficijent zasićenja kod $p < 0,64$ se računa po formuli :

$$KZ = \frac{(CaO_{uk} - CaO_{sl}) - (1,1Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3 + 0,7SO_3)}{1,87(SiO_{2uk} - SiO_{2sl})} \dots\dots\dots (1)$$

KZ je predviđen na zasićenje na C₂S.

Formula KZ za $p > 0,64$ je slijedeća :

$$KZ = \frac{(CaO_{uk} - CaO_{st}) - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3)}{2,8(SiO_{2uk} - SiO_{2st})} \dots\dots (2)$$

KZ je predviđen na zasićenje na C₃S.

Nakon proračuna dobijamo procentualni sadržaj sirovinskih komponenta po šaržama.

Tabela 4. Sadržaj sirovinskih komponenta po šaržama (%)

Šarža	Crveni mulj	Željezna ruda	Glina	Krečnjak
1	26,86	15,79	-	57,37
2	43,10	-	-	56,90
3	24,81	-	11,42	63,77
4	8,71	-	15,20	76,09

Računski hemijski sastav dobijenih klinkera je dat u slijedećoj tabeli :

Tabela 5. Hemijski sastav klinkera

Klinker	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
1	45,33	8,12	8,08	32,52	1,97	0,72	0,41	2,83
2	45,95	9,24	12,08	24,68	3,14	-	0,41	4,50
3	50,89	16,82	10,25	16,04	2,01	-	1,17	2,76
4	62,42	18,58	7,64	7,64	0,92	-	1,57	1,15

Po hemijskom sastavu klinkera se može izračunati njegov potencijalni mineraloški sastav (sa uzimanjem u obzir sadržaja SO₃ i MgO, za koji se pretpostavlja da ostaje u slobodnom stanju) koristeći slijedeće formule :

$$C_3S = 4,07 CaO - 7,63 SiO_2 - 6,72 Al_2O_3 - 1,42 Fe_2O_3 ; \dots\dots (3)$$

$$C_2S = 8,60 SiO_2 + 5,07 Al_2O_3 + 1,07 Fe_2O_3 - 3,07 CaO ; \dots\dots (4)$$

$$C_3A = 2,65 Al_2O_3 - 1,70 Fe_2O_3 \text{ (kod } p > 0,64 \text{)} ; \dots\dots (5)$$

$$C_4AF = 3,04 F \text{ (kada je } p \geq 0,64 \text{)} ; \dots\dots (6)$$

$$C_2(A, F) = 1,10 A + 0,70 F \text{ (kada je } p \leq 0,64 \text{)} ; \dots\dots (7)$$

$$CaSO_4 = 1,70 SO_3 \dots\dots (8)$$

Tabela 6. Proračunati mineraloški sastavi klinkera

Klinker	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₄ AF – C ₆ AF ₂	C ₆ AF ₂	C ₂ F
1	-	21,48	-	-	-	60,05	12,12
2	-	23,53	-	-	67,48	-	-
3	-	43,47	-	48,74	-	-	-
4	50,69	15,04	7,29	23,33	-	-	-

Kao što se vidi iz tabele 6 klinkeri 1 i 2 bi se mogli svrstati u kategoriju između rudnih i ferari cemenata. Klinker br. 3 spada u kategoriju ferari cemenata, a klinker 4 se može uslovno svrstati u kategoriju portland cemenata sa povećanim sadržajem željeza. Za dalji rad od sve četiri varijante biramo najpovoljniju, a to su šarža i klinker br. 3, za koje se troši zadovoljavajuća količina crvenog mulja, a povećan sadržaj alkalija se može neutralisati pucolanskim dodacima. To je poznata svjetska marka ferari cemenata sa pozitivnim osobinama koje smo ranije naveli.

4. TEHNOLOŠKI DIO

U suspenziju ugušćenog opranog crvenog mulja ($T : \check{C} = 2,0 - 2,5 : 1$) na izlazu iz zadnjeg ispiraća proizvodnje glinice dodaje se dio prethodno samljevene krečnjačke komponente (po potrebi i kreča ili nekog od drugih plastifikatora) radi poboljšanja filtrabilnosti mulja. Mulj se filtrira na doboš vakuum filteru sa pranjem toplom vodom. U filtracioni kolač se dodaje preostala količina krečnjaka i proporcionalni dio gline i sve to dobro miješanjem homogenizuje. Šaržna masa se daje na sušenje na vrijednost vlage potrebne za granulisanje (5 – 8 %). Nakon granulisanja šarža se daje u rotacionu peć, gdje se u kontrolisanom temperaturnom režimu vrši njeno sinterovanje, za dobijanje klinkera. Klinker se nakon hlađenja melje u mlinu sa kuglama na potrebnu granulaciju. Samljeveni cement se lageruje u silosima i otprema na tržište cisternama ili u vrećama.

5. ZAKLJUČAK

Ovakva proizvodnja bi se mogla realizovati u slučaju potražnje na tržištu za tom vrstom cementa i uz stimulaciju državnih organa za korišćenje sekundarnih sirovina, u ovom slučaju crvenog mulja. To bi bila proizvodnja niskog kapaciteta i služila bi kao pomoćna u fabrici glinice, za stabilizaciju i poboljšanje ukupnog poslovanja fabrike. Time bi se bar djelimično ispunio jedan od zadataka Plana upravljanja otpadom u fabrici o reciklaži crvenog mulja kao otpadnog produkta.

LITERATURA

- [1] T. V. Kuznecova, M. M. Сычев, A. P. Osokin, V. I. Korneev, L. G. Sudakas „Специальные цементы“, Санкт Петербург „Строїздат SPb“ 1997.

- [2] S. M. Рояк, G. S. Рояк „, Специальные цементы “, Москва „Стройиздат “ 1983.
- [3] Ю. М. Бутт, М.М. Сычев, V. V. Тимаšev „, Химическая технология вяжущих материалов “, Москва „ Высшая школа “ 1980.
- [4] М. V. Artamonova, A. I. Rabuhin, V. G. Savel'ev „, Практикум по общей технологии силикатов “, Москва „, Стройиздат “ 1996.
- [5] N. A. Тогоров, V. P. Barzakovskiy, V. V. Lapin, N.N. Kurceva „, Диаграммы состояния силикатных систем “, Москва – Ленинград „, Наука “ 1965.
- [6] A. I. Лайнер, N. I. Eremin, Ю. А. Лайнер, I. Z. Pevzner „, Производство глинозема “, Москва „, Metallurgiya “ 1978.
- [7] М. Muravljov „, Граđевински материјали “, Београд „, Граđевинска knjiga “ 2005.

