

CRVENI MULJ KAO BAZA ZA SINTEZU ŽELJEZOVITIH CEMENATA

RED MUD AS BASE FOR FERROUS CEMENT SYNTHESIS

J. Mikić¹, M. Sudar²¹ Fabrika glinice "Birač" Zvornik, BiH² 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 assortimana proizvoda i raznolikosti sirovinske 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 sirovinske 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 clinker which would have and lot of good quality characters for special use. Certain difficulties, due 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 Bajerovom 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 prerađuju, 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 šиру industrijsku ili građevinsku upotrebu, prvenstveno zbog štetnog uticaja alkalne komponente (5 – 10 % Na_2O), te otežane manipulacije, zbog lijepljivosti 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 sirovinske osnove za proizvodnju cementa, koji bi se zbog povećanog sadržaja željezne komponente mogao svrstati u kategoriju željezovitih cemenata. Željezoviti cementi za razliku od portland cemenata, koji se obično baziraju na krečnjačko – silikatnom sastavu, ili aluminatnih cemenata 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 braunmilerit (10 – 20 % u klinkeru) – kao nosioci topiteljnih osobina sirovinske smjese. Kod željezovitih cemenata, 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 cemenata na bazi C_4AF se objašnjava time, da se kod hidratacije alumoferita stvara znatna količina gela željeznog oksida FeO(OH) , koji se taloži na površini čestica cementa i betona sprječavajući njihovu koroziju u prisustvu rastvora Cl^- i SO_4^{2-} .

Sličan mehanizam je kod aluminatnih cemenata gdje zaštitnu ulogu vrše geli Al(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 cemenata. Kod bijelih cemenata je dosta veći – iznad 10, a kod aluminatnih cemenata posjeduje još veće vrijednosti. Kod željezovitih (alumoferitnih) cemenata 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 ₈ A ₃ F
Aluminatni	1,92 – 1,28	C ₈ A ₃ F – C ₆ A ₂ F
Normalni	1,28 – 0,64	C ₆ A ₂ F – C ₄ AF
Celitni	0,64 – 0,32	C ₄ AF – C ₆ AF ₂
Feritni	< 0,32	C ₆ AF ₂ – C ₂ F

U sistemu CaO – Fe₂O₃ u zavisnosti od odnosa komponenata i uslova sinteze stvaraju se C₂F, CF ili CF₂, od kojih najveću vrijednost u tehnologiji cementa imaju C₂F i CF. U takve cemente spadaju tzv. rudni cementi, kod kojih se glina djelimično ili u potpunosti zamjenjuje željeznom rudom, pa praktično ne sadrže kalcijum aluminatne. Takvi cementi su stabilniji na djelovanje sulfatne sredine i karakterišu se povećanom otpornošću na kiseline, ali se odlikuju usporenim očvršćavanjem. U sistemu CaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ kalcijum feriti stvaraju čvrste rastvore vsa kalcijum aluminatima – alumoferite, čija je zajednička formula Ca₂(Al_pFe_{1-p})₂O₂, gdje je p = 0 ÷ 0,7. Maksimalni sastav u visokoželjezovitoj oblasti sistema CaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ je C₂F, a u visokoaluminatnoj – C₆A₂F, ili po drugim podacima C₈A₃F. Belitno-alumoferitni cementi, koji sadrže belit i alumoferite u poređenju sa portland cementom se karakterišu dužim vremenom vezivanja i sporijim očvršćavanjem, te nižom topotom hidratacije (524 J/g : 1315 J/g). Za 180 dana očvršćavanja veličine čvrstoće belitno-alumoferitnog i portland cementa se izjednačavaju. Otsustvo mineralne faze alita je uzrokovan niskom temperaturom sinterovanja ovakvih vrsta cemenata, koja omogućava stvaranje samo belitne komponente. Pečenje visoko-željezovitih klinkera protiče na sniženim temperaturama (1150 – 1280 °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 stavaraju nalepcu i komadi, što otežava normalno eksplorisanje 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 C₃S 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 preduprediti dodatkom pucolana u cement, pošto pucolan

apsorbuje alkaliye 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 mineraloškog 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 modulskim 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 :

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

KZ je predviđen na zasićenje na C₂S.

Formula KZ za p > 0,64 je slijedeća :

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

KZ je predviđen na zasićenje na C_3S .

Nakon proračuna dobijamo procentualni sadržaj sirovinskih komponenata po šaržama.

Tabela 4. Sadržaj sirovinskih komponenata 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. Hemski 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 SO_3 i MgO , za koji se predpostavlja da ostaje u slobodnom stanju) koristeći slijedeće formule :

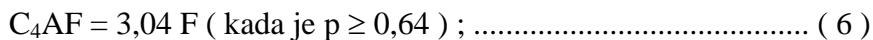
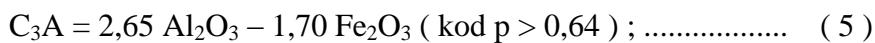
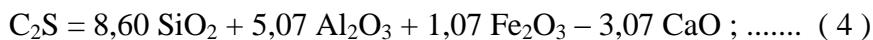
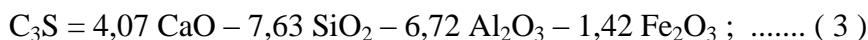


Tabela 6. Proračunati mineraloški sastavi klinkera

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 ispirača 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 topлом 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 njen 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. Sličev, A. P. Osokin, V. I. Korneev, L. G. Sudakas „Special'nye cementy“, Sankt Peterburg „Strojizdat SPb“ 1997.

-
- [2] S. M. Rojk, G. S. Rojk „Special'nye cementsy“, Moskva „Stroyizdat“ 1983.
 - [3] Ю. М. Butt, М.М. Сычев, В. В. Тимашев „Himičeskaya tehnologija vyažiščih materialov“, Moskva „Vysšaya škola“ 1980.
 - [4] M. V. Artamonova, A. I. Rabuhin, V. G. Savel'ev „Praktikum po obщей tehnologii silikatov“, Moskva „Stroyizdat“ 1996.
 - [5] N. A. Toropov, V. P. Barzakovsij, V. V. Lapin, N.N. Kurceva „Diagramy sostoianija silikatnyh sistem“, Moskva – Leningrad „Nauka“ 1965.
 - [6] A. I. Lajner, N. I. Eremin, IO. A. Lajner, I. Z. Pevzner „Proizvodstvo glinozemja“, Moskva „Metallurgija“ 1978.
 - [7] M. Muravl'jov „Građevinski materijali“, Beograd „Građevinska knjiga“ 2005.

