

УДК 691.5:666.94

*Кривенко П.В., доктор техн. наук, професор,
Ростовська Г.С., канд. техн. наук, с.н.с.,
Блажис Г.Р., канд. техн. наук, доцент,
Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і
матеріалів ім. В.Д. Глуховського, м. Київ*

ГОРІЛІ ПОРОДИ – АКТИВНИЙ КОМПОНЕНТ ЛУЖНИХ ЦЕМЕНТІВ

Пошук альтернативи дорогим традиційним портландцементом свідчить про необхідність повернутись до давно та добре досліджених і випробуваних лужних цементів, що вміщують горілі породи. Інформація про такі цементи є особливо важливою для районів видобутку вугілля – Донецької та Луганської областей, що мають на своїй території велику кількість давно перегорілих териконів.

Крім того, в цих районах зосереджено металургійні заводи України, побічним продуктом виробництва яких є доменні гранульовані шлаки.

Отже, це два основних активних алюмосилікатних компонента, що можуть забезпечити виробництво високоефективних лужних цементів у вказаних регіонах без значних витрат на їх отримання, переробку та транспортування.

Розробка териконів може одночасно вирішити дві важливі для регіонів проблеми, а саме:

- налагодити виробництво високоякісних та економічних лужних цементів і бетонів на їхній основі, що мають широку сферу використання: від виробництва високоміцних конструкцій, в тому числі з застосуванням в спеціальних областях будівництва, до закладальних сумішей, які використовуються у великих об'ємах при заповненні вироблених шахтних просторів;

- вирішити екологічні питання: очистити землі Донецької та Луганської областей від перегорілих териконів, повернувши їх у сферу землеробства.

Що ж являють собою горілі породи? Це - «пусті» породи, що знаходяться у шарах вугілля і разом з ним піднімаються з шахт на поверхню. Вони складаються, в основному, з глинистих або піщаних сланців. Рідко в породах зустрічаються вапняки і піщаники.

Під дією вологи і кисню повітря породи, що містять вугілля і сірку, самозагоряються, і тому більшість териконів на 95% представлена перегорілою породою, а значить, включення неперегорілих порід не перевищують 5% від всієї маси породи.

Основна маса перегорілих порід містить невеликий відсоток вугілля (0,9 – 2,6), сірки і інших органічних домішок.

Хімічний склад северодонецької горілої породи, мас. %, такий:

SiO_2 – 68,4; Al_2O_3 – 19,96; TiO_2 – 0,99; Fe_2O_3 – 4,72; CaO – 1,65; MgO – 1,16; SO_3 – 0,45; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0,88; втрати при прожарюванні -1,47.

При застосуванні горілих порід у виробництві в'язучих матеріалів включення неперегорілої породи, вугілля та сірки в наведених вище кількостях суттєво не можуть впливати на якість матеріалів, оскільки вони при помелі в кульових млинах чи млинах інших конструкцій будуть дрібно розмелені та розосереджені по всій масі в'язучого.

Раніше проводились спроби застосовувати горілі породи в суміші з вапном і гранульованим шлаком для виробництва так званих «місцевих» в'язучих [1]. Проте вони показали їхню низьку ефективність. Міцність таких в'язучих знаходилась у межах від 5 до 20 МПа. Крім того, вони характеризувались низькою морозо- і атмосферостійкістю.

Нашими дослідженнями [2], проведеними з метою з'ясувати, яким чином впливають глинисті мінерали та глини на активність шлаколуужних цементів, було показано, що останні в випаленому стані є більш активними порівняно з природними глинами.

Ці результати послужили підставою для розробки шлаколуужних цементів, одним із компонентів яких і є горілі породи, тобто уже готовий випалений компонент.

Згідно з ДСТУ Б В.2.7-181:2009 «Цементи лужні. Технічні умови» допускається з метою підвищення активності, корозійної стійкості цементів та запобігання висолоутворенню вводити до

їхнього складу природні та дегідратовані глини (наприклад, метаколін). А це означає, що розроблені лужні цементи з горілими породами задовольняють вимогам наведеного стандарту.

Дослідження горілих порід у складі лужних цементів показало, що вони за показниками високої активності та низької ціни не мають собі рівних серед техногенних алюмосилікатів.

Наведену в табл. 1 активність лужних цементів при $S=3200\text{см}^2/\text{г}$ (за ПСХ-2) було отримано при твердненні їх в умовах пропарювання при $95\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 6 годин.

Аналіз даних таблиці показує, що оптимальним співвідношенням для отримання високоміцних шлаколужних цементів є 1:4 (горіла порода : шлак). Проте поза увагою не повинні залишатись й інші склади з більш високим вмістом горілих порід. Так, вміст останніх у кількості від 85 до 50 % дає змогу отримати цементи активністю від 20 до 50 МПа відповідно.

Цементи з таким діапазоном активності можуть знайти широке застосування в різних галузях будівництва паралельно з портландцементами. При цьому необхідно мати на увазі також їхню високу економічність через високий вміст горілої породи.

Таблиця 1 - Активність лужних цементів у тісті нормальної густини

Склад цементу, %		Міцність при стиску, МПа, при замішуванні цементу	
шлак алчевський	горіла порода лисичанська	18%-м розчином Na_2CO_3	15%-м розчином NaOH
0	100	1,0	19,0
15	85	19,3	24,3
25	75	44,2	40,4
50	50	49,5	46,8
70	30	55,3	51,0
75	25	88,0	65,0
80	20	112,0	92,0
85	15	101,0	83,0
100	0	92,5	71,6

Проте, враховуючи сучасну енергетичну кризу та зацікавленість виробників бетонами, що тверднуть за нормальних умов, нами досліджувалась кінетика набору міцності бетонів з горілими породами, що тверднули без пропарювання.

Як лужний компонент використовувався 18%-й розчин соди кальцинованої.

Результати цих досліджень, наведені в табл. 2, підтверджують доцільність застосування таких бетонів для виконання будь-яких робіт, в тому числі і монолітного бетонування з забезпеченням необхідної міцності в певні терміни тверднення.

Таблиця 2 - Кінетика набору міцності лужних бетонів при твердненні в нормальних умовах

Склад бетонної суміші, %		Границя міцності при стиску, МПа, через			
Лужний цемент з 20% горілої породи	пісок	7 діб	14 діб	18 діб	28 діб
25	75	19,5	24,2	27,0	29,3
33	67	23,0	28,3	32,0	34,5
50	50	26,5	38,6	46,3	48,6

Слід зауважити, що, як і всі алюмосилікати техногенного походження (шлаки доменні гранульовані, шлаки і золи ТЕЦ та ін.), горілі породи більш активно взаємодіють з лугами при підвищених температурах.

На відміну від портландцементів, що досягають марочної міцності у віці 28 діб при твердненні в нормальних умовах, а при пропарюванні – тільки 70-80% від марочної міцності, шлаколужні цементы і, відповідно, бетони на їхній основі, навпаки, при пропарюванні досягають

більш високих показників міцності, ніж при твердненні в нормальних умовах впродовж 28 діб.

Проте це свідчить тільки про деяке уповільнення процесів гідратації окремих типів лужних цементів в нормальних умовах, а не про їхнє припинення через 28 діб. Подальші дослідження показали, що процеси гідратації і набору міцності продовжуються не тільки в бетонах нормального тверднення, а і в пропарених. Тобто, при створенні найбільш сприятливих умов для активних і глибоких процесів гідратації потенційні міцнісні можливості таких матеріалів повністю не вичерпуються навіть при пропарюванні.

Це підтверджується і результатами випробувань бетонів, що попередньо пропарювались чи тверднули в нормальних умовах, а потім піддавались впливу різних природних факторів (поперемінному висушуванню і зволоженню, заморожуванню і відтаюванню, обробці CO_2 , постійній дії проточних м'яких вод, дії агресивних розчинів і т.п.). Результатом цих досліджень було не зниження, а стійке підвищення міцності на 20-50% в залежності від складу бетонів, умов та термінів випробувань.

Дослідження фізико-хімічних процесів, що відбуваються в лужних цементах при їх гідратації, дало можливість пояснити причину підвищення активності останніх з введенням в них горілих порід. Суть її полягає в наступному.

Відомо, що в процесі гідратації лужних цементів утворюються лужні гідроалюмосилікати - цеоліти типу $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(2-4)\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, які, в основному, і визначають не тільки високу міцність, а і спеціальні властивості останніх [3].

Для отримання таких гідроалюмосилікатів у відповідності з наведеною формулою співвідношення між Al_2O_3 і SiO_2 в цементах повинно знаходитись в межах від 2 до 4.

Проте у вітчизняних шлаках таке співвідношення вказаних оксидів не може бути забезпечено, оскільки доменні шлаки України за модулем основності відносяться до основних ($M_o > 1$), а за хімічним складом вони містять не більше 5 % Al_2O_3 (в алчевському шлаці, що використовувався в дослідженнях, вміст Al_2O_3 становив 1,56 %), в той час як вміст SiO_2 в них досягає до 39%. Тобто вказане співвідношення ≥ 8 .

В горілій же породі вміст Al_2O_3 складає біля 20 %.

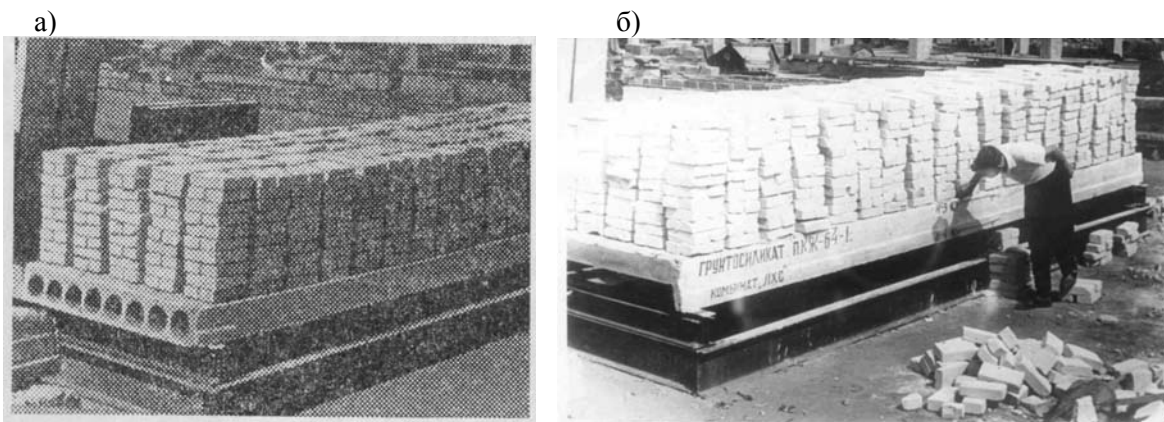


Рисунок 1 - Загальний вигляд випробування конструкцій, виготовлених з застосуванням лужних цементів, що вміщують горілу породу:

а – восьмипустотна панель перекриття серії ИИ-02-03;

б – панель покриття ПКЖ

Таким чином, горілі породи додають Al_2O_3 (кількість якого в шлаках недостатня), необхідний для синтезу вказаних вище цеолітів, і забезпечують високі показники властивостей цементів.

Позитивні результати досліджень лужних цементів з горілою породою та бетонів на їхній основі дозволили перейти до перевірки технології їх отримання у виробничих умовах і виготовлення партії великорозмірних конструкцій: плит покриття ПКЖ-1 і ПКЖ-4, восьмипустотних плит перекриття серії ИИ-03-02 і ПТК, в тому числі попередньо напружених, та балок перекриття.

Як заповнювач в цих конструкціях використовувався місцевий річковий дрібний пісок з $M_{кр} = 1,23$.

Лужний компонент (содолужний плав) вводився в цемент при спільному помелі його компонентів в кульовому млині.

Готову бетонну суміш транспортували до місця укладання на відстань 1 км автосамоскидами, де її перевантажували в бетоноукладач.

Одночасно були виготовлені такі ж конструкції на основі портландцементного бетону М400 з крупним заповнювачем.

Всі конструкції пропарювались.

Загальна схема випробування конструкцій наведена на рисунку 1.

Всі плити випробовувались як балки на двох опорах, одна з яких шарнірно-нерухома, а друга - шарнірно-рухома. Навантаження плит покриття проводилось силікатною цеглою ступенями через 500 кг з витримкою впродовж 10 хв., а плит перекриття – ступенями: 1000 кг для серії ИИ-03-02 і 700 кг для ПТК з витримкою впродовж 30 хв.

Балки випробовувались на універсальній випробувальній машині ГМС-50 зі спеціальним пристроєм з розрахунковим прогоном 2000 мм.

В процесі випробувань замірялись прогини і середні деформації стиснутої та розтягнутої зон, а також розтягнутої арматури в середній частині прогону.

Результати досліджень показали, що несуча здатність випробуваних конструкцій знаходилась в межах несучої здатності конструкцій з цементного бетону таких же марок. Жорсткість при вигині відповідала вимогам ТУ на вироби з цементних бетонів, проте нижче жорсткості одночасно випробуваних плит на цементних бетонах на 15-20 %. Це пояснюється більш низьким модулем пружності дрібнозернистих лужних бетонів по зрівнянню з цементними бетонами на крупному заповнювачі.

Виготовлення конструкцій з лужних бетонів доцільно розділити на два основних виробничих процеси: приготування цементів і безпосереднє виготовлення конструкцій. Виробництво цементів повинно бути організовано в місцях скупчення сировинних матеріалів у вигляді відходів чи побічних продуктів виробництв, в даному випадку в районах металургійних та вугільних підприємств з наступним постачанням їх до місця застосування залізницею або автотранспортом.

Виготовлення конструкцій економічно організувати в безпосередній близькості до місць їхнього укладання, оскільки як заповнювачі для бетонів можуть використовуватись місцеві матеріали: дрібні річкові та яружні піски, супіски і т. п. Це ще одна дуже важлива перевага лужних цементів, оскільки якісний крупний заповнювач для вказаних регіонів є привозним та не дешевим.

Отже, наведені приклади з виготовлення та випробування конструкцій на основі лужних цементів, що вміщують горілі породи, показують, що на їхній основі може бути організоване виробництво не тільки рядових, але і відповідальних великорозмірних конструкцій.

Разом з тим, найбільш матеріалоемними і необхідними у вказаних регіонах є такі сфери будівництва, як закладка вироблених просторів в шахтах та будівництво доріг, реалізація яких могла б утилізувати значну частину териконів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Книгина Г.И. Строительные материалы из горелых пород Кузбасса, Кемеровское книжное издательство, 1957.
2. Ростовская Г.С. Исследование грунтосиликатных бетонов на основе вяжущих, содержащих глинистые компоненты. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук, г.Киев, 1967.
3. Глуховський В.Д. Грунтосиликатні вироби і конструкції, видавництво «Будівельник», Київ-1967.