

УДК: 691.327:666.973.6

ЭФФЕКТИВНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ В ВЯЖУЩИХ И БЕТОНАХ

*д.т.н., проф. Приходько А.П., к.т.н., доц. Сторчай Н.С., асп. Маляр Д.О.,
асп. Кононов Д.В., маг. Коваленко В.О.*

*Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская
государственная академия строительства и архитектуры»*

Введение. Во многих отраслях промышленности – металлургической, горнорудной, химической, теплоэнергетической и др. образуется большое количество различных минеральных отходов и побочных продуктов в виде шламов, “хвостов” обогащения, шлаков, зол и т.д., занимающих значительные земельные площади. Так на территории Украины под отвалами попутных продуктов и отходов производства находится около 200 тыс. га земли. Затраты на удаление таких отходов составляют более 8...10% стоимости основной продукции. В настоящее время наметились тенденции широкого использования различных вторичных продуктов производства. Использование этих отходов позволяет значительно повысить экономическую эффективность производства и, соответственно, снизить себестоимость строительных материалов. Даже частичная замена природных сырьевых материалов отходами производства может дать значительный экономический эффект.

Актуальность проблемы. На протяжении 20 лет в ПДАБА под руководством д.т.н., проф. Приходько А.П. проводятся научно-исследовательские работы по использованию вторичных продуктов промышленности в производстве строительных материалов. На сегодняшний день перспективным направлением является использование отходов Вольногорского горно-металлургического комбината (ВГМК) и Иршанского горно-обогатительного комбината. В настоящее время на каждом из этих предприятиях накоплено от 3 до 5 млн. т отходов, использование которых в строительных материалах является актуальной проблемой. В чем состоит перспектива использования этих отходов? При промышленной переработке рудных песков образуются вторичные продукты, которые в своем составе имеют каолинит, способный при определенной температуре переходить в более активную форму метакаолин, являющийся высокоактивной пуццолановой добавкой. Рассмотрим природу данных минеральных добавок.

Анализ публикаций. Активные минеральные пуццолановые добавки целенаправленно используются уже многие годы для повышения прочности, долговечности, непроницаемости и химической стойкости получаемых материалов и изделий из составов на основе портландцемента [1].

Пуццоланы делятся на природные и искусственные, основной характеристикой которых является содержание реакционноспособного кремнезема. Пуццоланы состоят из реакционноспособного SiO_2 и оксида алюминия Al_2O_3 , содержат оксид железа Fe_2O_3 и другие оксиды, имеют

незначительное содержание реакционноспособного оксида кальция СаО. Реакционноспособного SiO₂ должно составлять не менее 25 % массы.

Природные пуццоланы – это горные породы, состоящие из продуктов вулканических извержений (пепла, туфов, пемзы и др.). Также в эту группу входят горные породы осадочного происхождения (трепел, опока и др.). К пуццоланам искусственного происхождения относятся дисперсные кремнеземсодержащие отходы летучие золы – продукт сжигания измельченного угля ТЭС, пыль-унос из печей, образующаяся при выплавке ферросплавов и др. У пуццоланов искусственного происхождения гидравлическая активность «пирогенного» микроаморфного кремнезема значительно выше, чем у аморфного кремнезема осадочной породы. Айлер объясняет активность «пирогенного» микроаморфного кремнезема, тем, что изменения, происходящие в природных формах активного кремнезема, в течении млн. лет выражаются в уменьшении растворимости, и, следовательно, в снижении его активности [4].

В последнее время в качестве высокоэффективной пуццолановой добавки все большую популярность в мире приобретает высокоактивный метакаолин (ВМК) [1]. При промышленной обработке рудных песков образуются вторичные продукты, которые в своем составе имеют более 20% каолинита. Как известно, каолинит при определенной температуре переходит в более активную форму – метакаолин. Метакаолин порошок от белого до серовато-бежевого или розового цвета со средним размером частиц 1 – 5 мкм, по химической природе ВМК существенно отличается от микрокремнезема, представляя собой смесь аморфного кремнезема и глинозема практически в равных количествах [1]. Частицы ВМК имеют пластинчатую форму, что обуславливает при указанном размере частиц высокую удельную поверхность, достигающую 30 м²/г. Растущая популярность ВМК обусловлена не модой на новинки, а вполне объективными преимуществами этого материала [1]. Основой метакаолина являются природные алюмосиликаты, которые характеризуются сложным химическим составом и внутренним строением. В основе их структуры лежит кремнекислородный тетраэдр, в центре которого находится ион кремния Si⁴⁺ или ион алюминия Al³⁺, а в вершинах – ионы кислорода O²⁻. Ионы кремния создают четырехвалентный, а ионы алюминия – трехвалентный радикал с дополнительным отрицательным зарядом. Это, собственно, и объясняет его активность.

Так в исследованиях Kostuch J.A. и др. [2] показано, что метакаолин взаимодействует с гидроксидом кальция в течении 28 суток. Сравнение пуццолановой активности метакаолина, доменного гранулированного шлака, микрокремнезема, обожженного боксита и золы-унос показали, что наибольшей пуццолановой активностью (поглощение 1000 мг Са(ОН)₂ одним граммом добавки обладает метакаолин [3]. Анализ приведенных результатов позволил авторам [3] сделать вывод, про более высокую активность метакаолина, поскольку в его составе содержится больший процент активного Al₂O₃, который способен создавать соединения с большим количеством молекул СаО чем активный SiO₂.

Цели и задачи исследований. На основании выполненного литературного анализа в наших исследованиях была сформулирована рабочая гипотеза, цели и

задачи. Учитывая тот факт, что каолинита в отходах содержится более 20 %, необходимо изучить возможность получения из них активной метакеолинсодержащей добавки для ее дальнейшего применения в вяжущих и бетонах с целью улучшения их основных свойств, а также с одновременным сокращением количества отходов и улучшением экологической обстановки.

Основными задачами, которые решались, было изучение данных отходов для установления оптимальной температуры обжига перехода каолинита в метакеолин. И далее исследование эффективности применения данной метакеолинсодержащей добавки в составе вяжущего и бетона на основе портландцемента.

Результаты исследований. В результате изучения хвостовой пульпы отходов обогащения ильменитовой руды было установлено, что по физическому виду хвостовая пульпа содержит следующие твердые ингредиенты: монтмориллонит – 52,5%; каолинит – 26,1%; кварц – 9,5%; полевые шпаты – 4,5%; железосодержащие минералы – 3,5%; титаносодержащие минералы – 1,5%; карбонаты – 2,0%. Удельная масса пульпы 1,015 – 1,025 кг/м³; содержание глины в твердом состоянии до 97%; содержание зернистого материала в твердом состоянии в пределах 0,5 – 2,0 г/л; pH 6,0 – 7,5; удельная плотность 2,65 – 2,70 т/м³.

Были проведены рентгенофазовый и комплексный термический анализы исследуемого материала. Рентгеноструктурный качественный фазовый анализ (в соответствии с ДСТУ Б А.1.1-8-94) исследуемых материалов осуществлялся сравнением межплоскостных расстояний $d_{\text{экс}}$ с соответствующими эталонными данными. Расшифровка результатов представлена на рис. 1. Дифференциально - термический анализ, выполнялся в соответствии с ДСТУ Б А.1.1-7-94 на дериватографе системы А. Эрдея, Ф. Паулика, И. Паулика. Для исследования изготавливались образцы размером 0,02 × 0,02 × 0,02 м, которые, после соответствующих технологических обработок, измельчались в порошок требуемых навесок. Расшифровка результатов производилась по литературным данным, результаты исследований представлены на рис. 1.

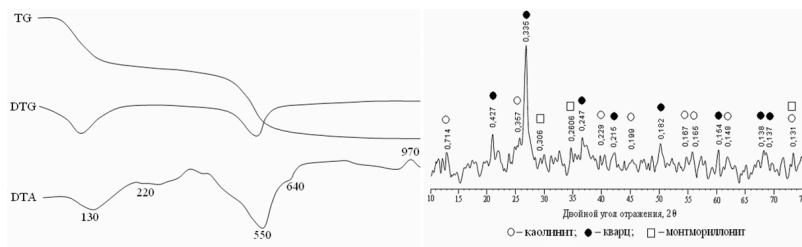


Рис. 1. Дифрактограмма и комплексный термический анализ отхода обогащения ильменитовой руды

Указанный материал представляет собой высокодисперсный порошок светло-коричневого цвета. Рентгенофазовый и комплексный термический

анализы показали наличие в нем, в основном, таких минералов, как монтмориллонит ($d = 0,306; 0,2606; 0,131$ нм), эндоэффект при температуре 130°C , связанный с удалением адсорбционной воды, эндоэффект при температуре 220°C , связанный с удалением межплоскостной воды), каолинит ($d = 0,714; 0,357; 0,229; 0,199; 0,167; 0,165; 0,148; 0,131$ нм), максимальный эндоэффект при температуре 550°C , связанный с выделением конституционной воды и разрушением кристаллической решетки, основная часть потерь при прокальвании каолинита происходит до температуры 640°C , в результате чего образуется безводное соединение $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; экзоэффект при 950°C , связанный с кристаллизацией аморфного кремнезема или образование муллита или силлиманита и β -кварц ($d = 0,427; 0,335; 0,247; 0,215; 0,182; 0,154; 0,138; 0,137$ нм).

Природный каолин представляет собой минерал из группы водных силикатов алюминия. Химический состав $\text{Al}_4[\text{Si}_4, \text{O}_{10}](\text{OH})_8$; содержит 39,5 % Al_2O_3 , 46,5 % SiO_2 и 14 % H_2O . В основе кристаллической структуры каолина лежат бесконечные листы из тетраэдров Si-O₄, которые имеют три общих кислорода и связанных попарно через свободные вершины алюминием и гидроксилом.

При нагревании до 500°C каолин начинает терять воду с образованием активного метакаолина $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, а при $925 - 1050^{\circ}\text{C}$ может разлагаться с выделением тепла, давая вначале шпинель $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$, а затем муллит $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ и кристобалит SiO_2 – химически неактивные вещества.

Для получения метакаолинсодержащей добавки – придания нужных свойств (активации), ильменитовая пульпа - продукт обогащения ильменитовой руды (техногенные отходы) подвергались термообработке в течении 20 минут при температуре 640°C , обеспечивающей дегидратацию, но сохраняющей структуру и не допускающей преобразование метакаолина в неактивные минералы. Данная температура была установлена в результате дериватографических исследований.

Эффективность использования метакаолинсодержащей добавки, полученной из техногенного сырья, оценивалась по показателям прочности вяжущего на основе портландцемента марки 500 Балаклеевского и Амбросиевского заводов, при различном содержании добавки. Исследования проводились по стандартной методике. В работе было применено полнофакторное планирование эксперимента. В качестве варьируемых факторов были приняты: расход цемента – X_1 ; расход воды л/м^3 – X_2 ; расход метакаолинсодержащей добавки, в % от массы цемента – X_3 . За выходные параметры приняты предел прочности при изгибе и сжатии образцов, изготовленных и испытанных в соответствии со стандартами. По полученным экспериментальным данным на рис. 2, 3 построены зависимости предела прочности при изгибе и сжатии от варьируемых факторов. Для получения зависимости между выходными параметрами и факторами влияния были рассчитаны коэффициенты, проведена статистическая проверка значимости коэффициентов и адекватность полученного уравнения регрессии. В результате получены математические модели прочности вяжущего при изгибе и сжатии.

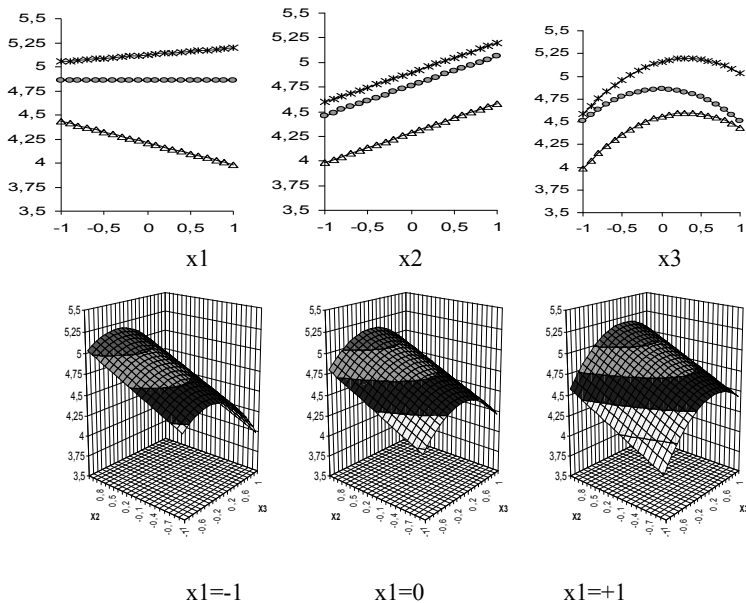


Рис. 2. Влияние варьируемых факторов на прочность образцов при изгибе

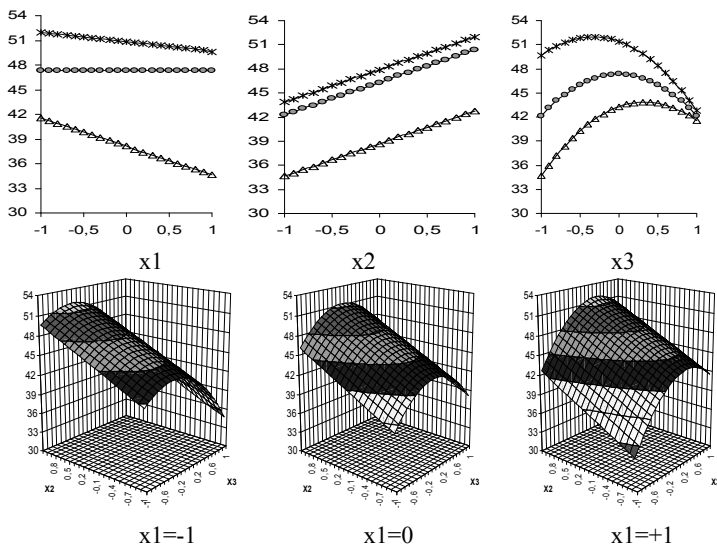


Рис. 3. Влияние варьируемых факторов на прочность образцов при сжатии

Нами были исследованы составы вяжущего с различным содержанием метаксаолинсодержащей добавки: контрольный (без добавки отходов); 10% добавки; 15%; 20% добавки от массы цемента.

В результате проведенного исследования было установлено, что наиболее рациональная замена цемента добавкой в количестве 15%. Результаты представлены на рис.4. Дальнейшее увеличение содержания добавки с 15 до 20 % показало снижение прочностных показателей.

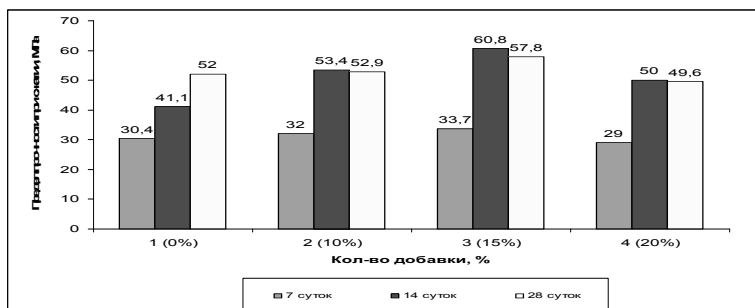


Рис. 4. Влияние количества добавки на прочность образцов

Далее проводились исследования по использованию метаксаолинсодержащего модификатора в составе модифицированного вяжущего для производства газобетона. При этом, часть цемента в цементно-известковом вяжущем, заменялась на рациональное количество метаксаолинсодержащего модификатора (т.е. модифицированное вяжущее), в количестве 10, 15 и 20% от массы цемента.

На основании полученных результатов экспериментально была подтверждена интенсификация процессов набора пластической прочности газобетонных смесей, которая происходит за счет использования метаксаолинсодержащего модификатора, в котором содержится достаточно большой процент активного Al_2O_3 , способного создавать соединения с большим количеством молекул CaO .

Были проведены исследования по влиянию добавки на пористость газобетона, с использованием лазерного измерительно-вычислительного комплекса, что позволило оценить дифференциальные показатели распределения пор и процентное содержание пор при автоматической сортировке на 10 диапазонах – 0.01-0.2, 0.2-0.4, 0.4-0.6, ..., 1.8-2 мм.

Для сравнения были исследованы образцы на известково-цементном вяжущем и вяжущем модифицированном метаксаолинсодержащей добавкой. В каждом образце замерено более 1000 пор (1025 и 1150 соответственно). Результаты исследований представлены на рис. 5.

Анализ полученных результатов приведен на рис. 5 и показывает, что введение в состав газобетона метаксаолинсодержащей добавки, приводит к перераспределению размеров пор в сторону увеличения мелких пор размером 0,01-0,2 мм. Таким образом происходит улучшение поровой структуры материала.

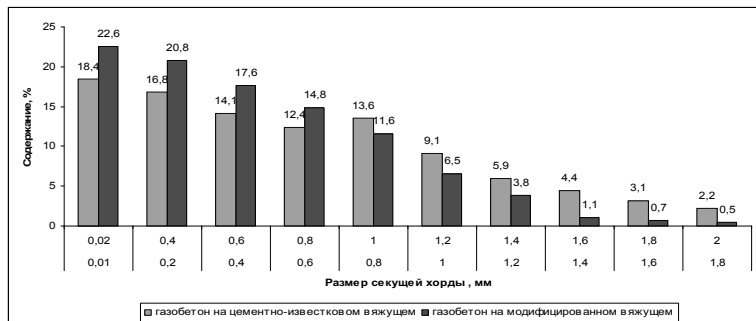


Рис. 5. Диаграмма распределения значений пор в газобетоне

Выводы. Из представленной выше статьи можно сделать следующие выводы: исследуемая проблема использования техногенного сырья промышленности в производстве строительных материалов является актуальной на сегодняшний день и открывает широкие перспективы, которые базируются на уменьшении себестоимости строительных материалов и улучшении экологической обстановки в Украине. Полученные результаты, касающиеся исследований хвостовой пульпы ВГМК, свидетельствуют о возможности её применения в качестве сырья для производства метакалиносодержащей добавки. Метакалиносодержащая добавка, полученная в результате термической обработки хвостовой пульпы, может найти широкое применение в производстве строительных материалов и способна сократить затраты цемента на 15%, повышая при этом прочностные показатели изделий.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров С.А. Высокоактивный метакалин – современный минеральный модификатор цементных систем / С.А. Захаров, Б.С. Калачик // Строительные материалы. – 2007. – № 5. – С. 56, 57.
2. Kostuch J. A. High performance concrete incorporating metakaolin – a review / J. A. Kostuch, G. V. Walters, T. K. Jones // Concrete 2000 Conference, University of Dundee, September 1993.
3. Метакалин в будівельних розчинах і бетонах: [Монографія] / Л. Й. Дворкін, Н. В. Лушнікова, Р. Ф. Рунова, В. В. Троян – К.: Видавництво КНУБіА, 2007. – 216 с.
4. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов / Айлер Р. К. – М.: Госстройиздат, 1959. – 395 с.