

УДК 691.3.662.712.1.002.

В. П. Очеретний, к. т. н., доц.;**В. П. Ковальський**

ДРІБНОШТУЧНІ СТІНОВІ МАТЕРІАЛИ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДІВ ПРОМИСЛОВОСТІ

Запропонована технологія утилізації промислових відходів методом виготовлення будівельних матеріалів. За допомогою планування експерименту запроєктований склад прес-суміші та досліджено фізико-механічні властивості шламозолокарбонатного прес-бетону.

Вступ

Розвиток та удосконалення виробництва будівельних матеріалів, підвищення їх економічної ефективності на сучасному етапі значною мірою визначається раціональністю використання сировинних ресурсів, повнотою залучення у виробництво техногенних продуктів. Запропоновані дрібноштовичні стінові вироби базуються на максимальному (92 %) використанні відходів промисловості.

Найбільш широко застосовуваними стіновими матеріалами для будівельних робіт є дрібноштовичні стінові вироби — цегла керамічна та силікатна. Виробництво цегли пов'язане з істотними енерговитратами на випалювання керамічних, чи гідротермальну обробку силікатних виробів. Крім того, керамічна цегла вітчизняного виробництва з ряду причин має незадовільний зовнішній вигляд, а силікатна — обмежену водостійкість, що знижує їх конкурентоздатність. Тому підприємства-виробники проявляють значний інтерес до розробок, спрямованих на зниження енерговитрат під час виготовлення дрібноштовичних стінових виробів, зниження їх собівартості та підвищення конкурентоздатності.

Виготовлення дрібноштовичних стінових виробів з відходів промисловості на основі портландцементу дозволяє знизити енерговитрати на їх виготовлення. Зниження енерговитрат досягається застосуванням сушіння виробів, замість їх випалу чи гідротермальної обробки. Такі вироби мають добрі, як у силікатної цегли, показники зовнішнього вигляду і високу, як у керамічної цегли, водостійкість. В цьому випадку застосування вібраційного формування дрібноштовичних стінових виробів не виправдовує себе у зв'язку з великими витратами цементу. Через необхідність використання великої кількості води для забезпечення необхідної рухливості формівної суміші навіть у разі застосування пластифікувальних добавок. З метою зменшення витрат цементу запропонована технологія дозволяє виготовлення дрібноштовичних виробів напівсухим пресуванням на обладнанні з виробництва силікатної цегли.

Аналітична частина дослідження

Шламозолокарбонатний прес-бетон складається з відходів каменерізання карбонатних порід (КП), золи-винесення (ЗВ) Ладижинської ТЕС, червоного шламу (ЧШ) Миколаївського глиноземного заводу з додаванням портландцементу.

При розробці карбонатних порід унаслідок тріщинуватості породи, а також технологічних втрат, пов'язаних каменерізанням, вихід продукції складає 30—70 % об'єму розробленої гірської породи. В тому числі у виробництві дрібних різаних блоків об'єм піску (0—5 мм) складає 20—25 % об'єму розробленої гірської маси. залишок його являє собою відходи, які в більшості випадків не знаходять застосування та накопичуються у відвалах. Тому можливість використання відходів каменерізання в якості заповнювачів для бетону є великим резервом будівельної індустрії.

Питання про доцільність використання як заповнювач для бетону вапнякових відходів ставилося вченими ще у 50-х роках минулого століття у зв'язку з розробкою в країні у великому масштабі родовищ пиляних вапняків та черепашників [1, 2]. Результати їх показали, що заповнювачі з пористих вапняків, незважаючи на низьку міцність породи (в середньому від 1,5 до 10 МПа), завдяки особливостям структури та хіміко-мінералогічного складу, забезпечує отримання на їх основі за звичайних витрат цементу конструктивних бетонів міцністю 15...30 МПа і вище.

У дослідах М. А. Якубовича [3] на маломіцних заповнювачах з найбільшою крупністю зерен до 40 мм за звичайних витрат цементу отримані бетони міцністю до 17...19 МПа та середньою густиною 1700...1900 кг/м³. Міцність бетонів була б значно вища в разі меншої крупності зерен заповнювачів.

Карбонатні відходи характеризуються таким комплексом фізичних властивостей: певним потенціалом іонізації, поверхневою активністю, певною дисперсністю. Особливістю дисперсних карбонатних систем є наявність в них адсорбційно-зв'язаної води, яка відіграє важливу роль у процесі полярної електростатичної взаємодії — сприяє умовам переміщення частинок, що покращує утворення контактів. Завдяки цьому дисперсні карбонатні відходи є природним модифікатором поверхні, з нанесенням якого підвищується міцність хемосорбційних зв'язків та поліпшується адгезія від'ємно зарядженого в'язучого до позитивно заряджених частинок заповнювача.

На думку С. Ф. Корінкової [4], заповнювачі з кислих порід, таких, як кварц, граніт та ін., мають недостатнє зчеплення з цементним тістом внаслідок того, що однорідно заряджені частинки в'язучого і заповнювача, електростатично протидіючи одне одному, нездатні утворювати міцні зв'язки, а також у силу того, що зерна заповнювача мають гладеньку поверхню, що перешкоджає механічному зчепленню. Крім того, частинки карбонатів кальцію та магнію, вступаючи в реакцію з трикальцієвим алюмінатом, утворюють алюмокальцієвий гідрокарбонат, який в декілька разів міцніший за звичайні сполуки, що утворюються при гідратації портландцементного клінкера.

Таким чином відходи каменерізання вапняків після подрібнення та розсіву можна використати в якості ефективного дисперсного заповнювача для дрібнозернистого прес-бетону.

Другим видом відходу, що використовується для виготовлення шламозолокарбонатного прес-бетону є зола-винос (ЗВ) Ладизинської ТЕС, яка є дрібнодисперсним матеріалом, що складається з частинок розмірами від декількох мікронів до 0,14 мм.

Використання золи-винос як дрібнодисперсного заповнювача в легких бетонах має позитивне значення: знижується середня густина на 100...200 кг/м³ в порівнянні з бетоном на природному піску. Бетонна суміш добре формується і не розшаровується. Внаслідок гідралічної активності золи зменшується термін теплової обробки та економиться 10...20 % цементу [5].

Зола ТЕЦ може бути використана як сировина для виробництва конструкційно-оздоблювальної вапняно-зольної цегли марок 75...100 густиною 1650...1700 кг/м³ з гарними теплотехнічними показниками. Використання золи-виносу в якості компонента в'язучого у виробництві силікатної цегли дало можливість зменшити витрати вапна на 10 %, підвищити міцність сирцю та готової цегли, підвищити рентабельність виробництва.[6]

Досвід вивчення цементнозольних бетонів та проведені нами досліди, свідчать про те, що зола, заміщуючи частину цементу, знижує водопотребу бетонної суміші. Сорбуючи з гідратованого цементу та з бокситового шламу розчинні луги, зола активується й бере участь в утворенні стійких, водонерозчинних гідроалюмосилікатів. Використання золи, як активного мінерального компонента, сприяє підвищенню хімічної стійкості цементних бетонів. Помірний вміст золи в суміші підвищує водонепроникність бетону, що обумовлено гідралічними властивостями золи, поліпшенням гранулометричного складу бетонної суміші і зменшенням відкритої пористості бетону. Таким чином, із використанням золи-виносу Ладизинської ТЕС, як активного мінерального компонента і заповнювача, дрібнозернистий щільний бетон буде мати кращі задані спеціальні властивості.

Третьою складовою, що використовується при виготовленні шламозолокарбонатного прес-бетону є червоний шлам Миколаївського глиноземного заводу. В процесі переробки бокситів за методом «Байера», головним видом твердих відходів, які виникають у виробництві глинозему є червоний шлам. На одну тону глинозему припадає 1,7 тони червоного шламу. Відходи глиноземного виробництва займають великі території неподалік заводів та вимагають значних коштів на влаштування шламосховищ та їх експлуатацію. Також погіршуються санітарно-гігієнічні умови навколишнього середовища, можливо забруднення лугами навколишніх рік та озер, неефективне використання земель.

У проблемній науково-дослідній лабораторії ґрунтосилікатів В. Д. Глуховським, А. Ю. Письменною, Г. В. Руминою [7] досліджувалася можливість застосування червоного шламу як пігмент для шлаколужного декоративного в'язучого. Додаток шламу до 10 % підвищує активність в'язучого і додає йому стійке коричневе фарбування. Зміна вмісту червоного шламу від 5 до 10 % загальної маси в'язучого дає можливість одержати цілу гаму відтінків останнього — від бежевого до коричневого.

У Японії розроблений конструкційно-оздоблювальний бетон, у якому червоний шлам використовується як заміник частини цементу, піску і пігменту [8]. Дослідження показали, що сухий червоний шлам є гарним заміником піску, як дрібного заповнювача в бетоні. При цьому, стійкість до температурних змін (замерзання та розмерзання) вища, ніж у звичайних бетонів.

Спрямовані комплексні розробки використання червоного шламу в якості лужного мікронаповнювача для карбонатних бетонів не проводилися. Низький вміст у ньому оксиду кальцію, не дозволяє використовувати цей шлам, як основний компонент в'язучого, але алюмоферитна зв'язка шламу може вплинути на процеси твердіння шламосолокарбонатного прес-бетону.

Характеристика використовуваних матеріалів

Карбонатний пісок, що є техногенним відходом, характеризується непостійним гранулометричним складом навіть у межах одного родовища. Вміст дисперсних частинок (< 0,14 мм) коливається в межах 10...30 %.

При проведенні експериментальних досліджень було використано відходи каменерізання родовища Джуринське-1. Гранулометричний склад пісків після відсіву фракцій менших 0,14 мм та їх основні фізико-механічні показані в табл. 1.

Таблиця 1

Гранулометричний склад карбонатних пісків

Часткові залишки, % на ситах розміром, мм					Повний залишок на ситі A _{1,25} , %	Питома поверхня S _{пит} , см ² /г	Модуль крупності M _{кр}	Об'єм пустот V, %	Істинна густина ρ, кг/м ³	Насипна густина ρ _н , кг/м ³
2,5	1,25	0,63	0,315	0,14						
3,5	4,5	18,5	50	23,5	8	957,4	2,15	43,5	2380	1340

Використаний у дослідженнях карбонатний пісок характеризується таким хімічним складом, мас. %: CaCO₃ — 90,7...95,8; MgCO₃ — 1,4...4,3; SiO₂ — 0,4...7,15; Al₂O₃ — 0,08...1,08 [9].

Наведені вище властивості карбонатного відсіву відповідають технічним вимогам ДСТУ Б В.2.7-27-95.

Фізико-механічні властивості золи-виносу такі: а) гідравлічна активність $R_{cm}^{3B} = 0,4$ МПа; б) насипна густина $\rho_n^{3B} = 1150$ кг/м³; істинна густина $\rho^{3B} = 1,95$ г/см³; питома поверхня $S_{пит} = 2000...3000$ см²/г. Хімічний склад золи-виносу Ладижинської ТЕС подано у (табл. 2) [11].

Таблиця 2

Хімічний склад золи-виносу Ладижинської ТЕС

Оксиди	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
Масова частка оксидів, % за даними	55,3	1,4	22,34	5,42	2,52	0,12	2,46	5,96	0,75	2,46	0,38	0,33

Хімічний та мінералогічний склади відповідають основним вимогам, що висуваються до золи для бетонів.

Червоний шлам характеризується цінними фізико-хімічними властивостями, які дозволяють керувати властивостями бетонів. Характерними особливостями червоного шламу, як лужного мікронаповнювача для виготовлення шламосолокарбонатного прес-бетону, є дрібнодисперсна будова червоного шламу — 90 % частинок має радіус менше 10 мкм та лужну реакцію (рН від 10 до 12).

Фізичні властивості червоного шламу

а) насипна густина $\rho_n^{ку} = 1350$ кг/м³; б) істинна густина $\rho^{ку} = 2,38$ г/см³; в) пустотність $V = 59,7$ %.

Червоний шлам характеризується постійним хімічним складом і вмістом (за даними лабораторії МГЗ) оксидів в складі червоного шламу (табл. 3) [12].

Таблиця 3

Вміст оксидів в складі червоного шламу

Оксиди	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O+ K ₂ O	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	п. п. п
масова частка оксидів, %	9,5... 11,1	4,4... 5,6	17,0... 19,0	39,0... 43,0	7,6...9,5	6,2...6,9	0,2...0,3	0,2... 0,25	7,9... 10,5

Червоний шлам — ефективний компонент з комплексним характером впливу. По-перше, за рахунок введення шламу до складу бетону знижується пористість, підвищується морозостійкість та довговічність. По-друге, наявність лугів (Na₂O + K₂O = в межах 6 %) дозволяє застосовувати його як лужний мікронаповнювач — він змінює мікроструктуру цементного каменю та мезоструктуру контактних зон структуроутворення. По-третє, високий вміст оксидів заліза, наявність гідроокисів алюмінію та заліза в складі червоного шламу, гідроалюмосилікатів типу гідронефеліну та натроліту змінює структуру та кількість новоутворень в контактній зоні та полімінеральних прошарках в'язучих речовин в карбонатному прес-бетоні. Оксиди заліза, гідратуючись в лужному середовищі, що утворюється при гідролізі складових цементу, створюють гелеподібні агрегати, в комірках яких міститься рідина. Такий гідрогель гідроокису заліза здатний блокувати пори цементного каменю, підвищуючи його непроникність, гідроксиди беруть участь в синтезі та структуроутворенні полімінеральних в'язучих речовин. По-четверте, червоний шлам крім того, покращує зовнішній вигляд виробів, надаючи виробам червонувато-коричневого кольору [13].

В якості в'язучого використовували портландцемент (ПЦ) М400 Кам'янець-Подільського цементного заводу з такими характеристиками: а) нормальна густина 23,6 %; б) термін тужавлення: початок — 1,5 год., кінець — 3,8 год.; в) істина густина 3,1 г/см³; г) активність 31,4 МПа; д) насипна густина 1200 кг/м³. Хімічний склад цементу подано в (табл. 4).

Таблиця 4

Хімічний склад цементу

Вид цементу	Вміст оксидів, %						
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MnO	MgO
ПЦ 11/А-Ш-400 Кам'янець-Подільський	66,29	25,9	3,4	2,17	0,21	0,52	1,51

Вода для затворення шламозолокарбонатної прес-суміші відповідала вимогам ГОСТ 23732-79:

- вміст розчинних солей не більше 5000 мг/л;
- іонів SO₄ не більше 2700 мг/л;
- водневий показник рН не менше 4.

Результати дослідження

В лабораторії будівельних матеріалів та виробів ВНТУ розраховані та досліджені склади сумішей для виготовлення шламозолокарбонатних прес-бетонів з мінімальними витратами цементу до 8 % в залежності від марки та активності цементу. Тиск пресування складає 25 МПа.

В (табл. 5) подані досліджувані серії складів прес-суміші, які отримали в результаті планування експерименту за трьома факторами (вміст КП, ЗВ, ЧШ)

Таблиця 5

Витрати компонентів в серії складів прес-суміші

Компоненти	№ серії дослідів														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	Витрати компонентів (%)														
КП	66	68	70	55	63	60	57	72	69	59	62	67	63	66	65
ЗВ	22	23	17	29	24	23	30	17	20	26	25	20	22	23	23
ЧШ	12	10	13	16	14	18	13	10	11	15	12	13	14	11	13

Витрати цементу, вологість формувальної суміші, тривалість перемішування в бігунах і тиск пресування залишили незмінним.

Технологія приготування формувальної суміші включає в себе такі стадії. Суміш, у відповідному співвідношенні карбонатного відсіву, золи-виносу, червоного шламу і портландцементу змішують і

подрібнюють у бігунах протягом 15 хв. Потім зволожують суміш до $W = 8\%$ і вивантажують в прес-форму та пресують на гідравлічному пресі з тиском 25 МПа.

Властивості пресованих бетонів досліджували на зразках-циліндрах діаметром і висотою 50 мм, отриманих одностороннім пресуванням формувальної суміші.

Отримання максимальної густини досягається раціональним підбором вмісту заповнювачів і мікронаповнювачів для зменшення пористості матеріалу. На рис. 1 зображено зміну середньої густини в залежності від вмісту компонентів.

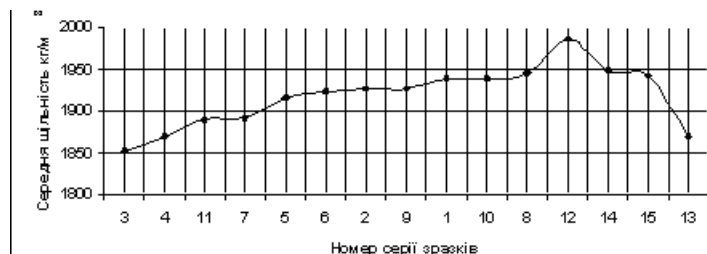


Рис. 1. Зміна середньої густини залежно від складу суміші з затвором при відносній вологості 100 % та подальшому просушуванні при температурі ізотермічного прогріву 100 °С.

Міцність зразків досліджували у відповідності з методикою ГОСТ 10180-90; середню густину бетону і морозостійкість бетону визначали за методикою ДСТУ Б В.2.7-42-97.

Міцність та приріст міцності зображено на рис. 2.

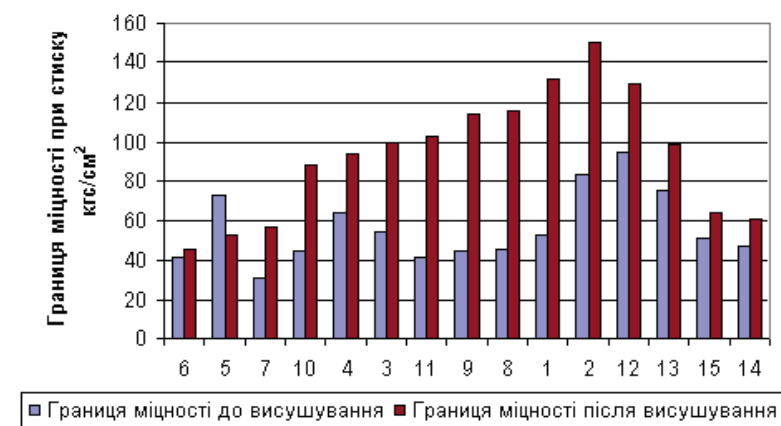


Рис. 2. Приріст міцності після висушування

ризує водостійкість, якщо $K_p > 0,8$, то матеріал вважаться водостійким. Дослідження шламозолокарбонатних прес-бетонів на водостійкість є необхідним, тому що вони складаються більш як на 50 % із карбонатних порід, у яких $K_p < 0,7$.

На рис. 3 зображено зміну коефіцієнта розм'якшення залежно від вмісту компонентів.

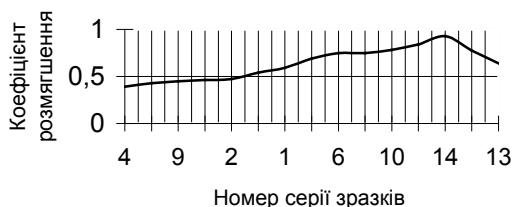


Рис. 3. Залежність коефіцієнта розм'якшення від складу суміші

вляється із карбонатного піску, золи-виносу, червоного шламу та з мінімальною добавкою цементу. Запропонована технологія приготування прес-суміші та виготовлення прес-бетону, який базується

З рис. 1 видно, що зразок виготовлений зі складу № 12 має найбільшу середню густину, що позитивно впливає на міцність та водостійкість шламозолокарбонатного прес-бетону.

Дослідження набору міцності проводились на зразках, які зберігались 7 діб у камері з гідравлічним затвором при відносній вологості 100 % та зразків, які зберігались 7 діб в камері з гідравлічним затвором при відносній вологості 100 % та подальшому просушуванні при температурі ізотермічного прогріву 100 °С.

З рис. 2 видно, що міцність висушених зразків, зокрема, 1; 2; 12 складу суміші, перевищує міцність зразків до висушування приблизно на 40...50 %. Це пояснюється тим, що при температурі 80...100° С проходить кристалізація гелеподібних новоутворень.

Із насиченням матеріалів водою, їхня міцність зменшується через послаблення зв'язків між частинками речовини. Відношення міцності насиченого водою матеріалу $R_{ст}^{нас}$ до його міцності в абсолютно сухому стані $R_{ст}^{сух}$ характеризує

З рис. 3 видно, що найкраща водостійкість ($K_p > 0,8$) спостерігається в 12 та 14 складі суміші.

Для математичної обробки результатів експерименту, створення графічних залежностей використана програма Microsoft Excel'97.

Висновки

Проаналізувавши властивості кожного з компонентів та спрогнозувавши можливість утворення нових сполук, був підібраний оптимальний склад шламозолокарбонатного прес-бетону, який виготовляється із карбонатного піску, золи-виносу, червоного шламу та з мінімальною добавкою цементу. Запропонована технологія приготування прес-суміші та виготовлення прес-бетону, який базується

на односторонньому пресуванні гідравлічним пресом з постійним тиском пресування. Дослідивши основні фізико-механічні властивості встановлено, що зразки із серії складів № 12 задовольняють вимогам ДСТУ за середньою густиною (1980 кг/м^3), границею міцності під час стискання (220 кгс/см^2) та коефіцієнтом розм'якшення (0,84).

Шламосолокарбонатний прес-бетон, застосований як утеплювач, придатний для зведення як зовнішніх, так і внутрішніх стін будинків різного призначення. До того ж використання запропонованих компонентів паралельно вирішує екологічні проблеми щодо збереження довкілля та економії природних ресурсів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гордон С. С. Влияние свойств заполнителей на прочность бетона сборных изделий и расход цемента. // Бетон и железобетон. — 1958. — № 6. — С. 21.
2. Турчанинов В. И., Солдатенко Л. В. Опыт применения местного сырья для изготовления стеновых материалов // Материалы международной научно-технической конференции «Эффективные технологии и материалы для стеновых и ограждающих конструкций». — Ростов-на-Дону: Ростовская государственная академия строительства. — 1994. — С. 70 — 74.
3. Якубович М. А. Бетон и железобетон на ракушечниках и изесняках Украины. — Киев: Госстройиздат УССР, 1958. — 18 с.
4. <http://www.zodchiy.ru>
5. Кривенко П. В., Пушкарьова К. К., Кочевих М. О. Заповнювачі для бетону. — К.: ФАДА, ЛТД, 2001. — 399 с.
6. Бабачев Г. Н. Зола и шлаки в производстве строительных материалов. — К.: Будівельник, 1987. — 134 с.
7. Глуховский В. Д., Письменная А. Ю., Румына Г. В. Использование красного шлама для получения шлакощелочного декоративного вяжущего // Строительные материалы, изделия и санитарная техника. — 1981. — № 4. — С. 35 — 36.
8. Такагі Ј., Кон-но У. Конгірпото Коракү // Конгр. Ј. — 1984. — № 9. — Р. 60.
9. Очеретний В. П., Королькевич В. А. Лужне золокарбонатне в'яжуче // Вісник ВПІ. — 1999. — № 4. — С. 25 — 27.
10. Хавкин Л. М. Технология силикатного кирпича. — М.: Стройиздат, 1982. — 384 с.
11. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л., Корнейчук Ю. А. Эффективные цементно-золяные бетоны. — Ровно, 1998. — 196 с.
12. Бакланов Т. М., Лиснякова Е. А., Сейрачковская Е. А. Характеристика красного шлама, как сырья для получения портландцемента / Новые цементы. — К.: Будівельник, 1988. — С. 5 — 38.
13. Очеретний В. П., Ковальський В. П. Определение факторного пространства для построения математической модели карбонатного прес-бетона // Материалы к 43 Международному семинару по моделированию и оптимизации композиций (22—23 апреля 2004 г.) — Одеса: Астропринт. — 2004. — С. 149.

Рекомендована кафедрою містобудування та архітектури

Надійшла до редакції 16.11.04.
Рекомендована до друку 13.12.04.

Очеретний Володимир Петрович — доцент; **Ковальський Віктор Павлович** — завідувач лабораторіями.
Кафедра містобудування та архітектури, Вінницький національний технічний університет