

Комплексна активна мінеральна добавка на основі відходів промисловості

В.П. Очеретний, к.т.н., доц., В.П. Ковальський, М.П. Машницький

Вінницький національний технічний університет, м Вінниця

В зв'язку з енергетичною кризою в державі розробка нових енергозберігаючих технологій є однією з найактуальніших задач сьогодення. Вирішення даної задачі можливо досягти за рахунок використання нових енергозберігаючих технологій виготовлення енергоємних матеріалів таких, як портландцемент, або за рахунок зменшення їх витрат при застосуванні комплексних мінеральних добавок. Це дозволяє більш повно розкрити потенційні можливості мінеральних в'язучих і вирішувати задачі підвищення якості і зниження енерго- і матеріалоемності матеріалів на їх основі. Використання відходів виробництва в технології будівельних матеріалів одночасно вирішує і екологічні проблеми.

Використання відходів виробництва та побічних продуктів при отриманні в'язучих речовин може здійснюватись у трьох напрямках:

- як вихідна сировина або компонент шихти для отримання в'язучих матеріалів;
- як компонент, що входить до складу готової в'язучої речовини;
- як добавка-модифікатор властивостей в'язучого матеріалу [1].

Досвід вивчення цементнозольних бетонів свідчить про те, що зола, заміщуючи частину цементу, призводить до зменшення усадкових деформацій через зниження водопотреби бетонної суміші. Сорбуючи з гідратованого цементу розчинні луги, зола бере участь в утворенні стійких, водонерозчинних гідроалюмосилікатів. Використання золи-винос як активної мінеральної добавки сприяє підвищенню хімічної стійкості цементних бетонів. Помірний вміст золи-винос в суміші підвищує водонепроникність бетону, що обумовлено гідралічними властивостями золи-винос, поліпшенням гранулометричного складу бетонної суміші і зменшенням відкритої пористості бетону [2,3].

Гідралічна активність різноманітних металургійних шлаків, золи-виносення залежить від їх хімічного складу та дисперсності. Результати мікроскопічних досліджень свідчать, що мікроструктура низькокальцієвої золи-винос (70-80%) являється скловидна алюмосилікатна фаза у вигляді частинок кулеподібної форми розміром до 100 мкм [4]. Хімічний склад золи-винос знаходиться в межах (%): SiO₂ 55,3; TiO₂ 1,4; Al₂O₃ 22,34; Fe₂O₃ 5,42; FeO 2,52; MgO 0,12; MnO 5,96; CaO 5,96; Na₂O 0,75; K₂O 2,46; SO₃ 0,38; P₂O₅ 0,33.

Одною з найбільш суттєвих загальних характеристик паливних золошлакових сумішей України є їх приналежність до класу кислих та ультракислих. При затворенні водою вони не тверднуть і практично не володіють здатністю до гідратування [5]. Реакційноздатність зол-виносу забезпечується лужним розчином і залежить від іонної сили алюмосилікатної складової та характеру лужного компоненту [2].

Активність проміжної речовини скловидної фази визначається співвідношенням глинозему і кремнезему: чим воно більше, тим інтенсивніше проходить процес гідратації зольного скла в лужному та сульфатно-лужному середовищі, у нейтральному середовищі воно стійке. Тому, як хімічний реагент до складу активної мінеральної золи-винос, нами запропоновано використовувати багатотоннажні відходи — бокситового шламу які містять у собі (Na₂O + K₂O до 6 %). Проблема утилізації бокситових шлаків може вирішуватись шляхом їх комплексної переробки з послідовним отриманням цілого ряду цінних продуктів – чавуну, глинозему, цементу та лугу.

Червоний шлам характеризується цінними фізико-хімічними властивостями, які дозволяють керувати властивостями бетонів. Характерними особливостями червоного шламу, як лужного мікро наповнювача є лужна реакція (рН приблизно 12) та дрібнодисперсна будова - 90 % частинок має радіус менше 10 мкм. [6]

Також, червоний шлам характеризується постійним хімічним складом по даним лабораторії МГЗ вміст оксидів в складі червоного шламу змінюється в таких межах (ваг. %) наведено у табл. 1

Таблиця 1

Вміст оксидів в складі червоного шламу

Оксиди	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	п. п. п
Масова доля 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

Результати досліджень

Метою даної роботи є дослідження впливу комплексної активної мінеральної добавки (АМД) на основі відходів промисловості, а саме бокситового шламу та золи-винос, на фізико-механічні властивості композиційних в'язучих матеріалів.

Ми вважаємо, що при введенні бокситового шламу в цементно-золю суміш слід очікувати зміну фазового складу новоутворень, за рахунок взаємодії оксидів заліза та алюмінію з продуктами гідратації клінкерних мінералів. Вплив оксидів і лугів які містяться в бокситовому шламі на цементно-золю суміш вивчено не достатньо.

У цементах, що містять підвищену кількість заліза, може бути присутнім двухкальциевий ферит, що при гідратації дає двухкальциевий гідроферит $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Це з'єднання в розчинах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ переходить у $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а по деяким даним переходить у $4\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Варто підкреслити, що трьох- і чотирикальцеві гідроалюмінати і гідроферити тих же складів при одночасному утворенні дають тверді розчини з загальними формулами: $3\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $4\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

По даним [6], при тепловоліг обробці в автоклаві при температурі 175-200 °С на протязі 8-10 годин C_4AF в суміші з кварцовим порошком енергійно зв'язує кремнезем з утворенням гідрогранатів $3\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot x\text{SiO}_2\cdot(6-2x)\cdot\text{H}_2\text{O}$, а також алюмінійзаміщеного гідросилікату типу $\text{CSH}(B)$. Подібне явище спостерігається і при тепловоліг обробці C_2F .

Введення до складу бетону невеликих добавок оксидів заліза, по літературним даним, забезпечує інтенсифікацію утворення низкоосновних гідросилікатів кальцію. Останні додають бетону високі фізико-механічні характеристики.

Для детальної перевірки робочої гіпотези щодо підтвердження позитивного впливу АМД на властивості в'язучого було виготовлено сім серій зразків балочок розмірами $4\times 4\times 16$ мм. з різним вмістом червоного шламу. Вміст портландцементу, В/Т відношення та умови тверднення залишали постійним. Склад формованих сумішей наведено в табл. 2

Таблиця 2.

№ серій зразків	Склад формованих сумішей			
	Вміст компонентів, %			
	Зола-винос	Червоний шлам	Портландцемент	В/Т
1	100	0	10	0,2
2	85	15	10	0,2
3	70	30	10	0,2
4	55	45	10	0,2
5	40	60	10	0,2
6	25	75	10	0,2
7	0	100	10	0,2

Технологія приготування суміші включає в себе наступні стадії. Суміш, у відповідному співвідношенні золи-винос, червоного шламу та портландцементу перемішували у змішувачі на протязі 5 хв. Потім добавляли воду та формували зразки балочок розміром $4\times 4\times 16$ см. Відформовані зразки витримувались 12-16 годин при температурі $20\pm 2^\circ\text{C}$, після чого пропарювались при температурі 80-85 °С по режиму 2 + 4 + 2.

Пластифікуючи властивості активної мінеральної добавки оцінювали за консистенцією сумішей, яка визначалася за допомогою струшуючого столику. Результати проведених досліджень, відображені на (рис. 3.3).

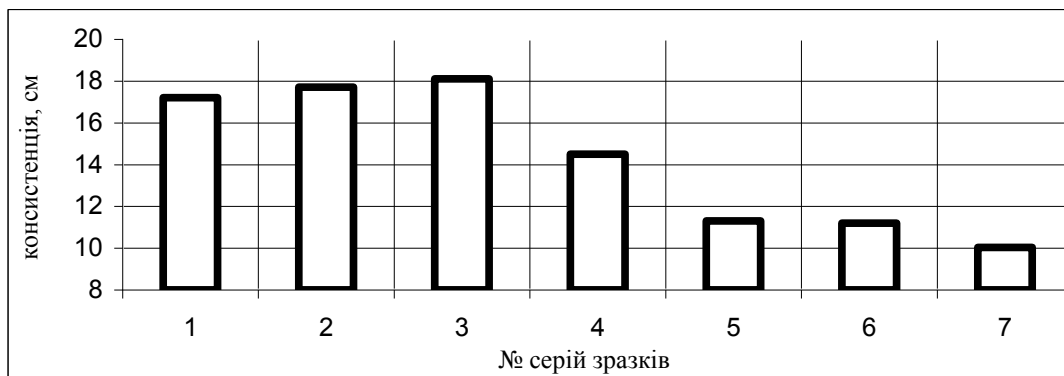


Рис. 1 Вплив складу АМД на рухливість комплексного золошламового в'язучого.

На (рис. 1) простежується, що розплив золошламової суміші при використанні АМД з співвідношенням 1:2,3 (чш/чш:зв/чш) при постійному В/Т, дає не значне збільшення розпливу суміші на 1,1 см. Це пов'язано з пластифікуючими властивостями бокситового шламу. Пластичність бокситового шламу наведена в роботах Ш.М. Рахимбаєва, М.И. Бураєва, В.П. Чагая та ін.[7-9]. При використанні АМД з співвідношенням 1:1,2 (чш/чш:зв/чш) при постійному В/Т спостерігається значне зменшення розтікання суміші. Зміна розпливу

суміші, активованої лужним бокситовим шламом, при інших рівних умовах, підтверджує руйнування скловидної оболонки золи, що проявляється у зменшенні текучості суспензії.

Дослідження впливу активної мінеральної добавки на строки тужавлення в'язучого визначали згідно з існуючими нормативними документами (ДСТУ Б В.2.7-46.96), зануренням голки приладу Віка у цементне тісто. Склад цементного тіста для визначення строків тужавлення наведено в табл. 2.

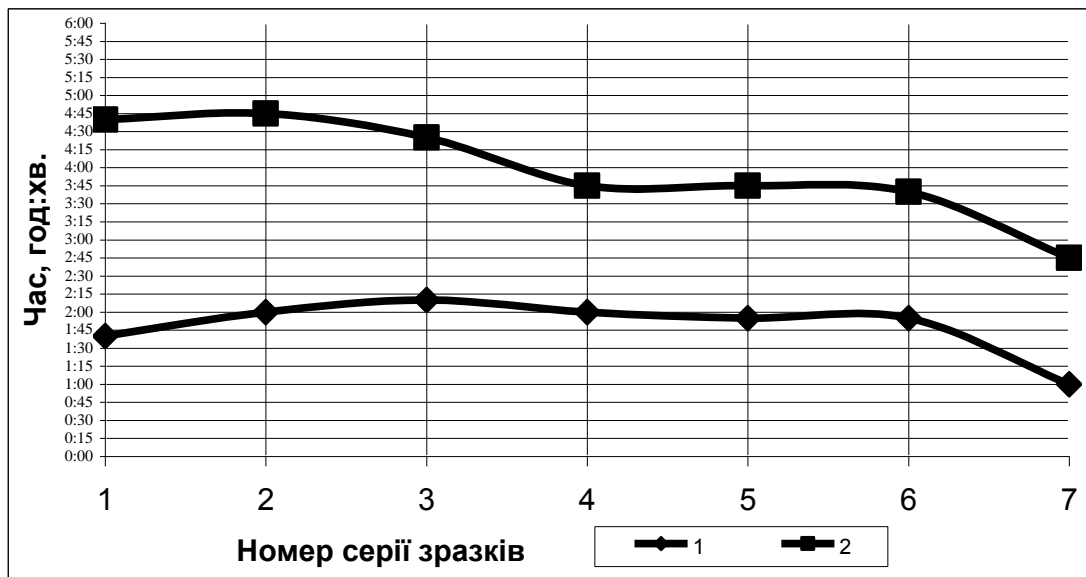


Рис. 2 Вплив складу АМД на строки тужавлення комплексного в'язучого.

- 1- початок тужавлення;
- 2- кінець тужавлення.

Аналізуючи рис.2 можна зробити висновок, що бокситовий шлам є активною коригуючою добавкою, яка впливає на строки тужавлення золошламового в'язучого. З даного рисунку видно, що вміст бокситового шламу в кількості 15-30%, призводить до сповільнення початку тужавлення золошламового в'язучого. На нашу думку це пов'язано з хімічною активацією золи-винос, що в свою чергу призводить до збільшення кількості оксиду силіцію SiO_2 . Збільшення вмісту оксиду силіцію SiO_2 в в'язучих, як відомо викликає сповільнення тужавлення та тверднення, в той же час такі в'язучі мають високу міцність в пізні строки тверднення. Збільшення вмісту бокситового шламу понад 30% призводить до скорочення строків тужавлення. Це пояснюється збільшенням вмісту кількості оксиду алюмінію Al_2O_3 за рахунок хімічної активації золи-винос, а також за рахунок збільшення кількості бокситового шламу який містить до 20% оксиду алюмінію Al_2O_3 . Строки тужавлення цементного тіста серії зразків №4 складають:

- початок тужавлення 2⁻⁰⁰ години;
- кінець тужавлення 3⁻⁴⁵ години.

Для підтвердження позитивних властивостей АМД, як ефективного мікронаповнювача була визначена середня щільність суміші. Вплив АМД на середню щільність суміші відображено на (рис. 3).

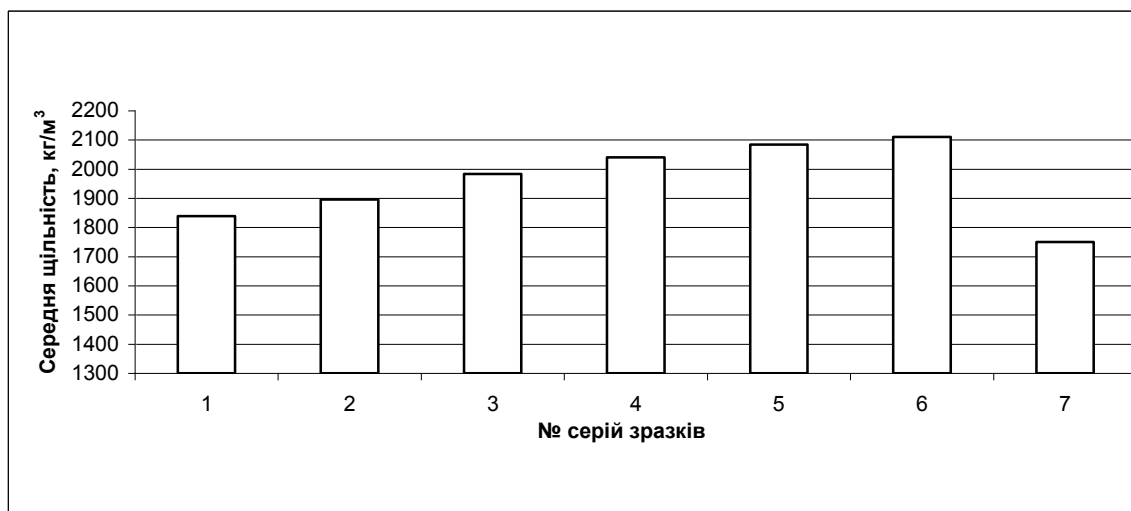


Рис. 3 Залежність середньої щільності від складу АМД.

Проаналізувавши зміну середньої щільності (рис. 3) встановили закономірність зростання середньої щільності в середньому на 2,8% при заміні золи бокситовим шламом на 15%. Загальне збільшення щільності в порівнянні між 1 серією зразків та 6 серією зразків складає 14,7%. Підвищення середньої щільності свідчить про зменшення пористості, що в свою чергу зменшує водопоглинання та збільшує водостійкість даного золошламового в'язучого, при наявності гідратних новоутворень. На рис. 4 наведена залежність коефіцієнта розм'якшення від складу АМД.

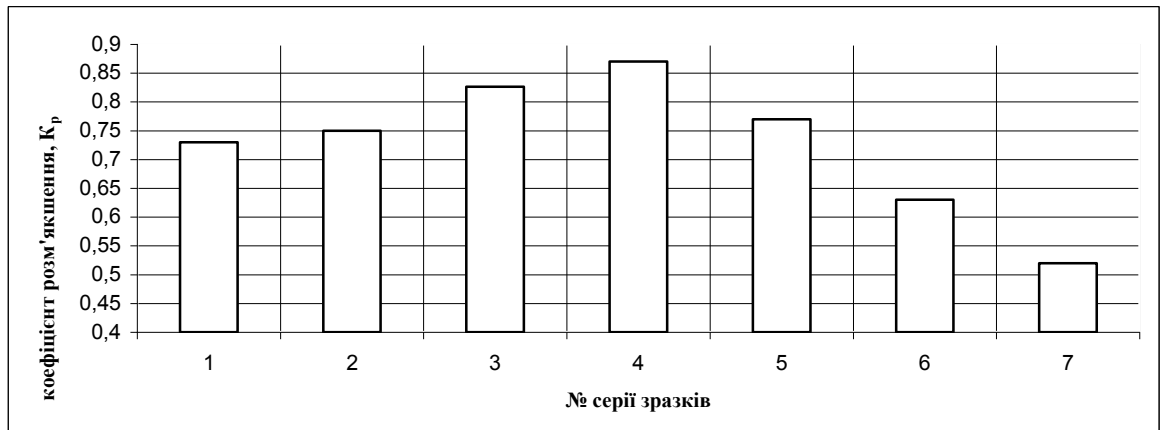


Рис. 4 Вплив складу АМД на водостійкість комплексного в'язучого.

Проаналізувавши графік на рисунку 3.5, було встановлено, що вміст бокситового шламу в межах до 45% позитивно впливає на водостійкість золошламового в'язучого. Підвищення водостійкості на 19%, обумовлено на нашу думку, збільшенням кількості гідратних новоутворень, за рахунок введення активної мінеральної алюмоферитної добавки.

Для підтвердження позитивного впливу складу АМД на підвищення активності в'язучого нами було встановлено залежність міцності золошламового в'язучого залежно від співвідношення золи-винос та бокситового шламу. Результати досліджень відображені на (рис. 5).

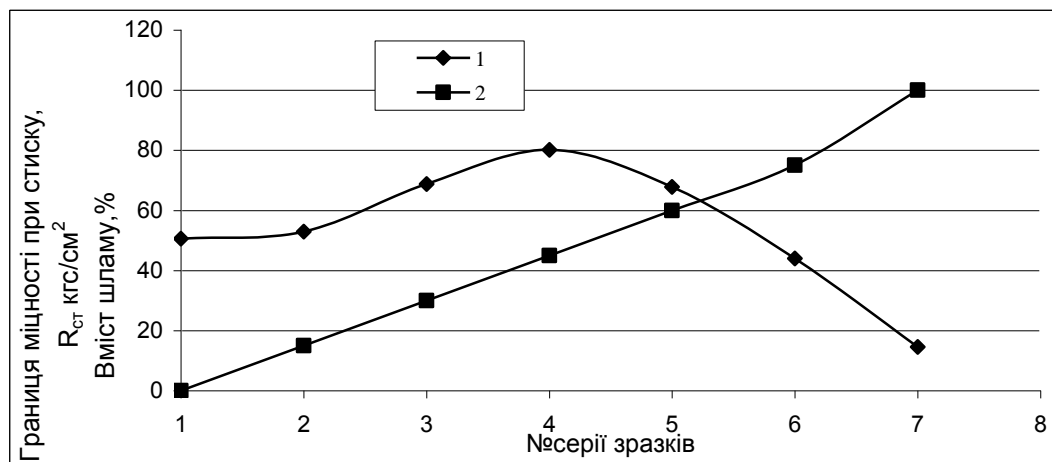


Рис. 5 Залежність границі міцності від вмісту бокситового шламу.

- 1 – границя міцності при стиску;
- 2 – вміст бокситового шламу.

За результатами досліджень(рис. 5) встановлено, що ріст міцності спостерігається при заміні золи бокситовим шламом на проміжку від 15% до 45%. В загальному приріст міцності складає приблизно 58%, коефіцієнт розм'якшення збільшився на 14 %, а водопоглинання зменшує на 6 % в порівнянні з 1 серією зразків. Заміна золи бокситовим шламом на 65% і більше призводить до зниження границі міцності при стиску. Це пояснюється недостатньою кількістю золи-винос та відсутністю гідралічної активності в бокситовому шламі.

В результаті обробки отриманих експериментальних даних одержана адекватна експериментально-статистична модель активності в'язучого в залежності від складу активної мінеральної добавки.

$$R_{ct}=30,7+0,98x_1+0,699 x_2-0,0084 x_1^2-0,0084 x_2^2$$

Отримане рівняння регресії дозволяє провести оптимізацію складу активної мінеральної добавки при максимальному значенні міцності. Як критерії оптимізації складу активної мінеральної добавки вибираємо

значення величин міцності R_{ct} .

За допомогою пакету прикладних програм MathCAD було проведено оптимізацію значень величин міцності R_{ct} шляхом їх максимізації. В результаті отримані наступні оптимальні значення складу активної мінеральної добавки: витрати золи-винос складають 58,4%, червоного шламу 41,6%.

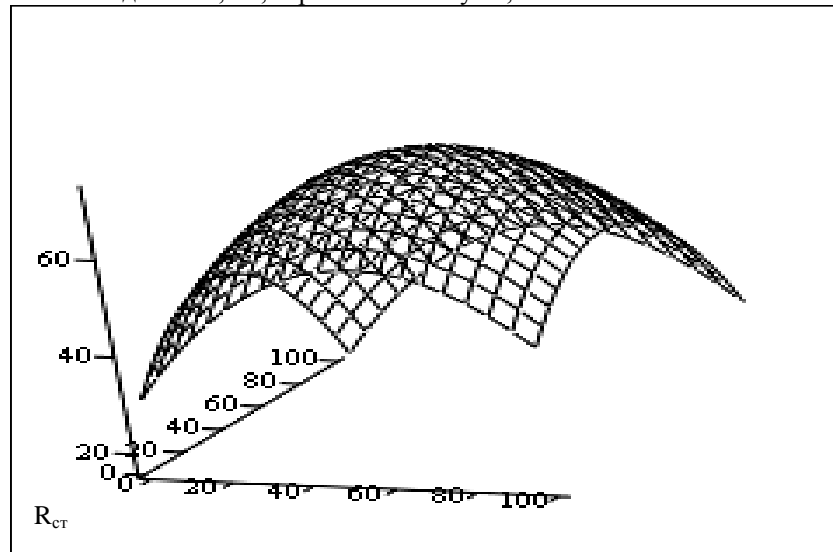


Рис. 6 Поверхня відгуку критеріїв оптимізації міцності R_{ct} від складу активної мінеральної добавки.

На рис. 6 приведена поверхня відгуку критеріїв оптимізації та їх двомірні перерізи залежності значень величин міцності R_{ct} від складу активної мінеральної добавки. Поверхні відгуків дозволяють наглядно проілюструвати залежність значень величин міцності від вмісту в складі активної мінеральної добавки золи винос червоного бокситового шламу.

Висновки

В результаті проведених досліджень отримані оптимальні значення складу комплексної активної мінеральної добавки: витрати золи-винос складають 58,4%, червоного шламу 41,6%. Аналізуючи проведенні дослідження встановлено, що активна мінеральна добавка комплексно впливає на властивості в'язучого. Використання даної комплексної активної мінеральної добавки дозволяє коригувати пластичність в'язучого та строки тужавлення, підвищує міцність, водостійкість та щільність в'язучого. Дана комплексна добавка дозволяє в більшій мірі зменшувати витрати цементу. Використання в якості АМД відходів промисловості дозволяє вирішувати, як економічні так екологічні проблеми.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Кривенко П.В., Пушкарьова К.К., Барановський В.Б., Кочевих М.О., Гасан Ю.Г., Константиновський Б.Я., Ракша В.О. К 82 Будівельне матеріалознавство: Підручник. - К.: ТОВ УВПК «ЕксОб», 2004. - 704 с.
2. Дворкин Л.И., Пашков И.А. Строительные материалы из отходов промышленности. - К.: Высшая шк., 1989. - 208 с.
3. Попов С.В. Дрібнозернисті щільні бетони зі спеціальними властивостями на заповнювачах із кам'яновугільних і антрацитових золошлакових матеріалів ТЕС Донбасу: Автореф. дис...канд. техн. наук. - Макіївка, 2003. - 20 с.
4. Волженский А.В., Иванов И.А., Виноградов Б.Н. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов. М.: Стройиздат, 1984. - 256 с.
5. Бакланов Т.М., Лиснякова Е.А., Сейрачковская Е.А. Характеристика красного шлама, как сырья для получения портландцемента, глава 1 книги «Новые цементы», Киев «Будівельник», 1988 г.
6. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. - М.: Стройиздат. - 223 с.
7. Рахимбаев Ш.М., Лелебина О.Ф. Бесклинкерное вяжущее на основе промышленных отходов // Совершенствование технологии вяжущих, бетонов и железобетонных конструкций: Межвуз. сб. науч. тр. / Пермский политехн. ин-т. - Пермь, 1989. - с. 32-35.
8. Пащенко А.А. Энергосберегающие технологии получения вяжущих веществ. К.: Вища школа, 1991. - 223 с.
9. Бураев М.И., Чагай В.П., Кошелев В.А. Влияние бокситовых шламов на прочность и долговечность бетонов, эксплуатируемых в алюминиевой промышленности // Комплексное использование минерального сырья, 1983. - № 10. - с. 66-69.
10. Очеретний В.П., Ковальський В.П. Дрібноштучні стінові матеріали з використанням відходів промисловості // Вісник Вінницького політехнічного інституту. - 2005. - № 1. - С. 16-21.
11. Друкований М.Ф., Очеретний В.П., Ковальський В.П. Комплексне золошлакове в'язуче // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. - 2006. - Вип. 21. - С. 94-100.
12. Очеретний В.П., Ковальський В.П. Машницький М.П. Активізація компонентів цементнозолевих композицій лужними відходами глиноземного виробництва // Вісник Вінницького політехнічного інституту. - 2006. - № 4. - С. 5-19.
13. Пат. 13518 Україна, МПК С 04 В28/00. Суміш для виготовлення будівельних виробів. Очеретний В.П., Ковальський В.П. Заявл. 21.06.2005; Опубл. 17.04.2006. Бюл. №4. - 6 с.