

УДК 691.5

БЕСЦЕМЕНТНОЕ ВЯЖУЩЕЕ ИЗ ЗОЛЬНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Шевченко В.А.¹, Артемьева Н.А.¹, Иванова Л.А.¹, Киселев В.П.¹, Василовская Г.В.¹

ФГАОУ ВПО Сибирский Федеральный Университет¹, Россия, Красноярск, (660041, пр. Свободный, 82), e-mail: kafsmi@mail.ru

Приведены результаты исследований по разработке составов бесцементного вяжущего на основе зольно-кремнеземистых композиций с использованием попутных продуктов топливно-энергетической и металлургической отраслей промышленности: высококальциевой золы-унос, ультрадисперсного микрокремнезема и солевых (минерализованных) стоков, образующихся при аффинаже драгоценных и цветных металлов. Представлены данные по влиянию отдельных компонентов на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические характеристики композиции. Показано, что при оптимальном сочетании попутных продуктов с добавлением активизатора твердения возможно получение бесцементного вяжущего с прочностью 25–35 МПа, которое можно использовать как местный строительный материал.

Ключевые слова: вяжущее, зола-унос, микрокремнезем, солевые стоки, прочность, фазовый состав

CEMENT-FREE BINDER FROM ASH-SILICA COMPOSITIONS

Shevchenko V.A.¹, Artemieva N.A.¹, Ivanova L.A.¹, Kiselev V.P.¹, Vasilovskaya G.V.¹

Siberian Federal University, Russia, Krasnoyarsk, (660041, etc. Free, 82), e-mail: kafsmi@mail.ru

The results of studies on the development of compositions for cement-free binder on the basis of ash-silica compositions with the use of by-products of energy and metallurgical industries are presented: high-CA ash, ultrafine microsilica and salt (saline) flows generated in the refining of precious and non-ferrous metals. The data on the effect of individual components on the phase composition, microstructure and physical-mechanical characteristics of the composition are given. It is shown that in the optimal combination of by-products with the addition of the curing activator it is possible to receive cement-free binder with the strength of 25...35 MPa, which can be used as a local building material.

Keywords: binder, ash, microsilica, salt runoff, strength, phase composition.

Основой большинства композиций в строительных материалах являются вяжущие вещества, выполняющие в сочетании с водой функцию непрерывной матрицы, соединяющей в единый монолит добавленные к ней наполнители и заполнители, с приданием композиту определенных конструктивных характеристик.

Технологии изготовления всех известных видов вяжущих являются материалоемкими и энергоемкими, потребляющими большое количество невозполнимых природных ресурсов и энергоносителей. С этой точки зрения заслуживает внимания возможность получения строительных композиций с вяжущими свойствами на основе отходов промышленности. Особенно это актуально для Сибирского региона, где сосредоточены неисчерпаемые запасы отходов различных промышленных комплексов, постоянно пополняемые.

Красноярский край является регионом с развитыми отраслями промышленности: топливно-энергетической и металлургической, основная производственная деятельность которых сопровождается выбросом значительного объема отходов, являющихся потенциальным сырьем для получения строительных материалов широкой номенклатуры.

Топливо-энергетическая отрасль потребляет бурые угли Канско-Ачинского топливо-энергетического комплекса, которые при сжигании образуют золу-унос. По химическому составу зола относится к высококальциевым и обладает гидравлическими и вяжущими свойствами, чем привлекает внимание ряда исследователей [3, 5, 7]. Широкое применение этого ценного продукта сдерживается наличием в составе золы оксида кальция в свободном состоянии, т.е. в виде частиц, покрытых стекловидной оболочкой, труднодоступной для контакта с водой в начальные сроки взаимодействия. Это приводит к гидратации оксида кальция в позднем возрасте, когда основная масса материала уже затвердела и может растрескаться при переходе CaO в Ca(OH)_2 , сопровождающимся увеличением объема. Нейтрализовать деструктивное влияние $\text{CaO}_{\text{своб}}$ можно различными методами, как физическими, так и химическими. Суть физических методов заключается в механическом разрушении стекловидных оболочек, вследствие чего CaO приобретает способность гидратироваться в положенное время. Химические методы предусматривают использование веществ, способствующих растворению $\text{CaO}_{\text{своб}}$ и последующей его гидратацией [4, 7].

Одним из эффективных методов химической нейтрализации $\text{CaO}_{\text{своб}}$ является введение в состав зольных композиций активного микрокремнезема – попутного продукта производства металлического кремния. Применение микрокремнезема в сочетании с золой-унос возможно за счет протекания реакции пуццоланизации между $\text{CaO}_{\text{своб}}$, содержащимся в золе, и аморфным SiO_2 — активным компонентом микрокремнезема — с образованием низкоосновных гидросиликатов.

Микрокремнезем образуется как попутный продукт производства кремния, феррокремния и других кремниевых сплавов в электродуговых печах в результате охлаждения и фильтрации печных газов. Заводы кремниевых сплавов потребляют огромное количество энергии, поэтому они обычно расположены там, где доступна дешевая электроэнергия. К таким заводам относится Братский алюминиевый завод, выпускающий наряду с основным продуктом – алюминием – металлический кремний, основным видом отхода которого является микрокремнезем.

В ближайшее будущее планируется пуск завода полупроводникового кремния в городе Железногорске Красноярского края, деятельность которого также будет сопровождаться значительным выходом отхода — микрокремнезема, который необходимо будет утилизировать.

Для активизации процесса гидратации высококальциевых зол и нейтрализации $\text{CaO}_{\text{своб}}$ рекомендуется использовать химические вещества – добавки-электролиты, способные ускорять и активизировать процессы твердения цементных и других вяжущих композиций

[1, 6]. Таким веществом могут быть жидкие отходы металлургической промышленности – минерализованные стоки, образующиеся как попутный продукт при аффинаже драгоценных и цветных металлов на Красноярском заводе «Красцветмет» и представляющие собой смесь растворов солей, способных активизировать процессы гидролиза и гидратации вяжущих веществ [8].

Цель научно-исследовательской работы заключалась в исследовании возможности получения бесцементного вяжущего из сырьевых материалов, являющихся попутными продуктами топливно-энергетической и металлургической отраслей промышленности, потенциально способных в сочетании друг с другом проявлять вяжущие свойства.

Сырьевые материалы

В качестве сырьевых материалов в исследованиях были использованы: буроугольная зола-унос Красноярских ТЭЦ, микрокремнезем Братского алюминиевого завода, солевые (минерализованные) стоки завода «Красцветмет».

Зола ТЭЦ г. Красноярска характеризуется химическим составом, представленным в таблице 1, и физико-механическими свойствами, показанными в таблице 2.

Таблица 1

Химический состав золы-унос

Вид золы (место отбора)	Содержание оксидов, %						П.П.П	CaO _{св.}
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃		
Красноярская ТЭЦ-1	49,18	6,65	8,25	25,39	3,38	1,35	0,78	5,02
Красноярская ТЭЦ-2	35,6	8,21	8,8	28,73	3,44	3,9	1,12	10,2
Красноярская ТЭЦ-3	48,8	8,2	9,3	23,0	4,1	0,7	0,7	5,2

Таблица 2

Физико-механические свойства золы

Место отбора золы	Удельная поверхность, см ² /г	Остаток на сите № 008, %	Нормальная плотность, %	Сроки схватывания, ч-мин		Предел прочности после тепловой обработки, МПа			
				начало	конец	при изгибе		при сжатии	
						1 сут.	28 сут.	1 сут.	28 сут.
Красноярская ТЭЦ-1	1835	18,8	25,75	2–25	3–30	—	0,75	—	2,4
Красноярская ТЭЦ-2	3434	12,1	26,75	0–30	1–20	1,1	2,4	6,5	7,95
Красноярская ТЭЦ-3	2625	15,8	32,5	1–10	2–45	0,7	1,02	2,04	3,32

Обязательным условием использования топливных отходов в строительных материалах является соответствие их требованиям по содержанию естественных радионуклидов. Радиационно-гигиеническая оценка золы-унос исследуемых проб показала, что средние значения эффективной удельной активности не превышают нормированную величину 370 Бк/кг и зола-унос может использоваться для строительства жилых и общественных зданий, а также для других видов строительства без ограничений по радиационному фактору (табл. 3).

Таблица 3

Результаты гамма-спектроскопического анализа

Место отбора золы	Средняя удельная активность, Бк/кг				
	Ra-226	Cs-137	Th-232	K-40	A _{эфф}
Красноярская ТЭЦ-2	41,48	21,02	30,61	85,24	88,95
Котельная ЭВРЗ	41,25	—	38,30	112,28	91,42
Красноярская ТЭЦ-1	53,1	—	37,5	102	111

где A_{эфф} — удельная эффективная активность естественных радионуклидов.

По совокупности представленных данных наиболее активной с точки зрения вяжущих свойств является зола-унос Красноярской ТЭЦ-2, поэтому дальнейшие исследования были проведены с золой этой пробы.

Микрокремнезем, применяемый в качестве активной минеральной добавки в зольно-кремнеземистых композициях, относился к марке МК-85 (по ТУ 7-249533-01-90) и содержал 93,16 % активного SiO₂.

В качестве активизатора твердения зольно-кремнеземистой композиции использовали солевые (минерализованные) стоки – попутный продукт аффинажного производства завода «Красцветмет». По основным показателям стоки соответствуют требованиям ТУ 2152-003-05055017-2008.

Для исследования свойств вяжущих композиций были использованы методики, приведенные в ГОСТ 310-81 «Цементы. Методы испытаний»; для изучения фазового состава и микроструктуры зольно-кремнеземистого камня — дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы и сканирующая электронная микроскопия [2]. Дифференциально-термический анализ проводился на приборе СТА-ТГ / ДСК марки STA 449 F1 Jupiter; рентгенофазовый анализ — с помощью дифрактометра Д8 ADVANCE. Исследование микроструктуры образцов цементного камня проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 7001F при ускоряющем напряжении 5 КВ и рабочем

расстоянии 6 мм. Сколы образцов напылялись Au на вакуумной установке JEOL JEE-420, при этом толщина покрытия составила 15 нм.

Результаты исследований

При разработке вяжущих композиций первоначально была исследована возможность повышения гидравлической активности золы за счет ее взаимодействия с активным кремнеземом, содержащемся в микрокремнеземе (МК). Добавка МК вводилась в зольное тесто в виде суспензии в количестве от 4 до 10 % от массы сухих компонентов композиции. Влияние МК на свойства зольного теста и камня показано в таблице 4.

Таблица 4

Влияние микрокремнезема на свойства зольного теста и камня

№ состава	Содержание, % по массе		Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч-мин		Результаты испытаний на РИО	Прочность после ТВО, МПа			
	зола	МК		начало	конец		1 сутки		28 суток	
							R _{изг.}	R _{сж.}	R _{изг.}	R _{сж.}
1	100	—	23	0–30	1–20	–	1,1	6,5	2,1	7,95
2	96	4	24	0–53	1–36	+	1,4	12,7	3,1	21,3
3	94	6	25	0–47	1–24	+	1,4	12,6	3,0	20,0
4	92	8	26	0–40	1–09	+	1,3	12,4	3,0	19,8
5	90	10	27	0–37	0–42	+	1,2	12,3	2,9	19,6

Анализ физико-механических свойств зольно-кремнеземистых композиций показал, что сочетание золы-унос с микрокремнеземом в количестве 4 % от массы дает возможность получить композицию с прочностью 12,7 МПа в начальные сроки твердения после тепловлажностной обработки и 21,3 МПа на 28-е сутки после ТВО. Более высокий расход микрокремнезема ощутимого эффекта не обеспечивает, поэтому оптимальным было принято содержание микрокремнезема в композиции в количестве 4 %.

Дополнительное введение в композицию минерализованных стоков позволяет повысить прочность до более высоких значений. Влияние минерализованных стоков на физико-механические свойства композиции показано в таблице 5.

Таблица 5

Влияние расхода добавки минерализованных стоков на свойства зольно-кремнеземистой композиции

№ состава	Содержание стоков, % по массе	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч-мин		Результаты испытаний на РИО	Прочность при сжатии после ТВО, МПа	
			начало	конец		1 сутки	28 суток
1	—	25	00–53	01–36	+	12,7	21,3
2	1	25	00–42	01–29	+	15,4	28,7
3	2	26	00–47	01–15	+	22,3	35,6

4	3	26	00–36	00–47	+	22,6	36,2
5	4	26	00–22	00–34	+	26,9	34,3

Результаты исследований показали, что оптимальным является состав, содержащий 2 % солевых стоков от массы сухих компонентов смеси, который обеспечивает получение композиции с прочностью при сжатии в 28 суток 35,6 МПа, сопоставимой с прочностью цементного вяжущего. Сроки схватывания композиции при этом отвечают стандартным требованиям. При более высоких расходах стоков прочность несколько повышается, но сроки схватывания сокращаются до нерегулируемых значений.

Физико-механические характеристики зольно-кремнеземистого камня подтверждаются результатами исследований фазового состава и микроструктуры.

Исследования процессов структурообразования зольно-кремнеземистых композиций с добавкой микрокремнезема и минерализованных стоков показали, что микрокремнезем за счет пуццоланизирующей способности связывает оксид кальция, содержащийся в золе, в прочные и плотные гидросиликаты. Хлориды, содержащиеся в минерализованных стоках, вступают в реакции обмена или присоединения с минералами золы-унос, увеличивая при этом степень гидратации силикатных фаз, что приводит к появлению новообразований в виде гидрохлоралюминатов кальция и высокоосновных гидросиликатов кальция.

Комплексное введение добавки микрокремнезема и стоков способствует вступлению $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в реакцию с микрокремнеземом, образуя при этом прочный гидросиликат – гиролит $2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, на присутствие которого указывают температурные пики кривых ДТА в интервалах температур 115–150°C и 710–760 °C (рис. 1).

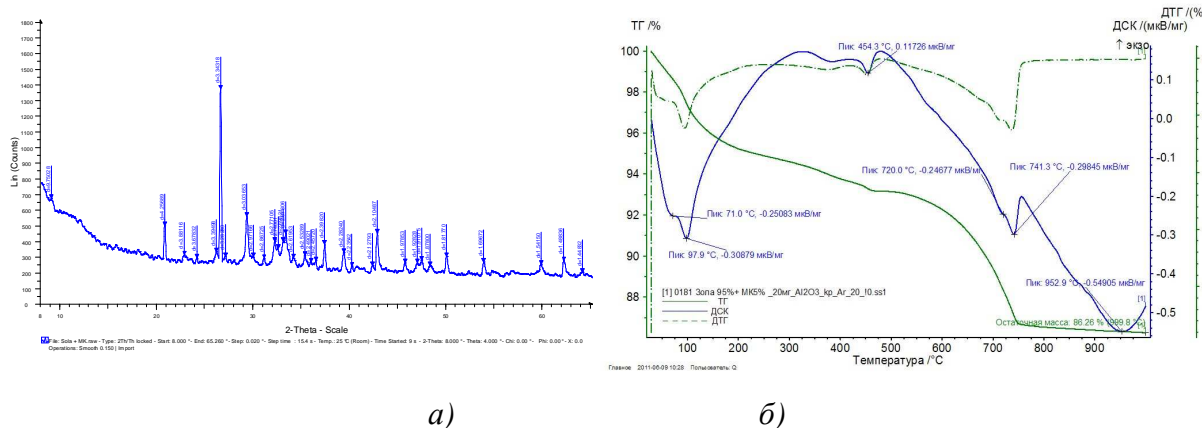


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и термограмма (б) зольно-кремнеземистого камня

Результатом является то, что в твердеющей системе ускоряются процессы гидратации в начальные сроки сразу после изготовления изделий. Это обеспечивает раннее структурообразование композиции, а также ускоренный набор прочности материала и ликвидацию негативного влияния $\text{CaO}_{\text{св.}}$, содержащегося в высококальциевой золе.

Следствием модификации фазового состава новообразований является изменение микроструктуры зольного камня, как показано на рисунке 2.

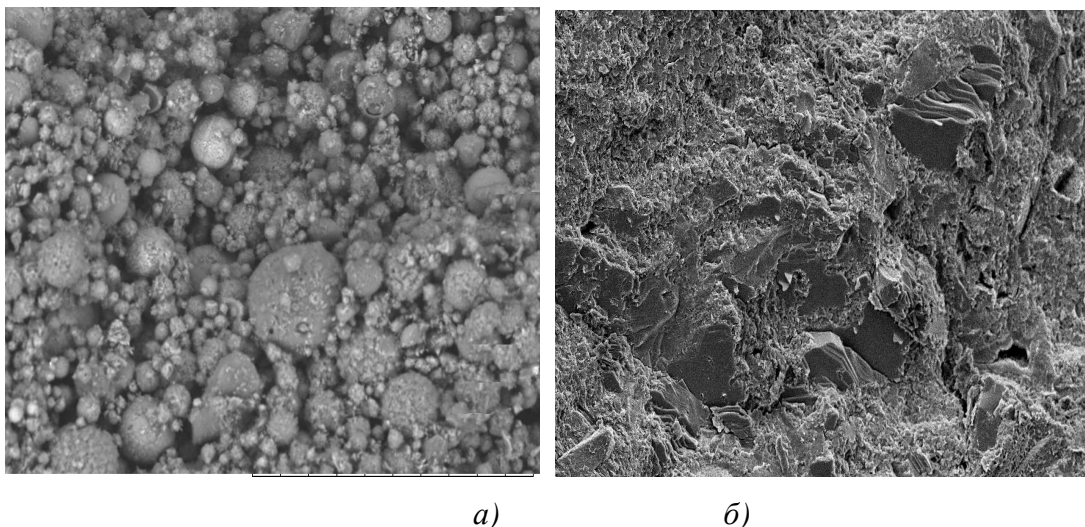


Рис. 2. Микроструктура зольного и зольно-кремнеземистого камня

Зола-унос при гидратации образует зольный камень рыхлой, неоднородной структуры, в которой новообразования представлены в виде округлых бесформенных агрегатов. Гидрооксид кальция плохо закристаллизован и не имеет характерной для него формы. Размер агрегатов из гидратных частиц неравномерный, зольный камень содержит неодинаковые пустоты.

Введение в зольный камень микрокремнезема и солевых стоков изменяет его микроструктуру: она становится более плотной, состоящей из пластинчатых кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, заполняющих пространство между остатками исходных зерен золы и покрытых тонкодисперсными новообразованиями в виде гидрохлоралюминатов кальция и высокоосновных гидросиликатов кальция [8]. Следствием модификации структуры является более высокая прочность вяжущего.

Выводы

1. Установлено, что в совокупности три вида попутных продуктов промышленности в виде композиций оптимальных составов обеспечивают возможность получения бесцементных композиций прочностью до 35–36 МПа со сроками схватывания, удовлетворяющими требованиям ГОСТ.

2. Показано, что дополнительное введение в зольный камень микрокремнезема и солевых стоков модифицирует фазовый состав новообразований и микроструктуру, переводя ее в более плотную за счет образования в системе новых соединений — гидрولита и гидрохлоралюминатов.

3. Производство бесцементных композиций позволит расширить номенклатуру эффективных и экономичных местных строительных материалов и решить проблему утилизации двух отраслей промышленности — металлургической и топливно-энергетической.

Список литературы

1. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика – М.: Стройиздат, 1998. – 768 с.
2. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В. С. Горшков [и др.] – М.: Высшая школа, 1981. — 285 с.
3. Костин В. В. Основные свойства бесцементных легких и тяжелых бетонов на основе зол КАТЭК / В. В. Костин, В. А. Безбородов // Известия высших учебных заведений. Строительство. — 2001. — № 12. — С. 33–37.
4. Овчаренко Г. И. Оценка свойств зол углей КАТЭКа и их использование в тяжелых бетонах / Г. И. Овчаренко, Л. Г. Плотникова, В. Б. Францев. – Барнаул: изд-во АлтГТУ, 1997, — 149 с.
5. Павленко С. И. Новое композиционное вяжущее и мелкозернистый бетон на его основе из вторичных минеральных ресурсов. Монография: / С. И. Павленко, А. В. Аксенов. – М.: Издательство АСВ, 2005. — 138 с.
6. Ратинов В. Б. Добавки в бетон / В. Б. Ратинов, Т. Н. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 187 с.
7. Савинкина М. А. Золо канско-ачинских бурых углей / М. А. Савинкина, А. Т. Логвиненко. – Новосибирск: Наука, 1979. – 168 с.
8. Шевченко В.А. Химические добавки для бетонов на основе жидких отходов промышленности: монография / В.А. Шевченко, Р.А. Назиров, Л.Н. Панасенко. – Красноярск: Изд-во Сиб. Федер. Ун-та, 2011. – 178.

Рецензенты:

Бурученко А.Е., д.т.н., профессор, зав. кафедрой физики, ИФП, СФУ, г. Красноярск;
Емельянов Р.Т., д.т.н., профессор, зав. кафедрой инженерных систем зданий и сооружений, ИСИ, СФУ, Красноярск.