

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МИНЕРАЛЬНО-ЗОЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ИЗ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

И.К.ОМУРБЕКОВ, В.КИМ, Р.А.ГУСЕЙНОВА

[E.mail. ksucta@elcat.kg](mailto:ksucta@elcat.kg)

Бул жумушта аз акиташтуу БТЭЦ күлүнүн негизинде аз щелочтуу минералдуу-күл композициялык чапташтыргычын алуудагы изилдөөнүн жыйынтыктары келтирилди.

В работе приводятся результаты исследования по получению композиционных малощелочных минерально-зольных вяжущих веществ на основе малоизвестковых зол БТЭЦ.

The results of research on reception of composite little alkaline mineral-cindery knitting substances on the basis of little limy ash BTPS given in the work.

В настоящее время одним из приоритетных направлений в области вяжущих веществ является разработка многокомпонентных тонкомолотых малощелочных минерально-шлаковых вяжущих с использованием отходов переработки горных пород.

Теоретической основой твердения малощелочных минерально-шлаковых вяжущих является сквозь-растворный механизм цементации частиц горной породы растворенными продуктами шлака в сильнощелочной среде.

Шлак выступает в таких системах не столько цементирующим веществом, сколько сильным инициатором конденсации матричных частиц горной породы. Иницирующая способность шлака в щелочной среде существенно выше, чем клинкерного цемента.

Необходимое условие активности шлаков – это наличие стекловидной фазы, способной взаимодействовать со щелочами.

В качестве щелочного компонента для шлаков с модулем основности (МО) больше единицы могут применяться все щелочные соединения или их смеси, дающие в воде щелочную реакцию; для шлаков с $МО < 1$ – только едкие щелочи и щелочные силикаты с модулем 0,5-2.

Наличие щелочей интенсифицирует разрушение и гидролитическое растворение шлакового стекла, образование щелочных гидроалюмосиликатов и создание среды, способствующей образованию высокой устойчивости низкокальциевых гидросиликатов.

В минерально-шлаковых вяжущих могут быть использованы основные и кислые золы.

В связи с вышеизложенным в данной работе нами разрабатывались малощелочные золоминеральные вяжущие на основе малоизвестковых зол БТЭЦ.

Зола БТЭЦ исследована в многочисленных работах, посвященных вопросу получения различных строительных материалов, однако в литературных источниках отсутствуют данные по получению из нее малощелочных минерально-зольных вяжущих.

Химический состав золы представлен содержанием (в %) следующих оксидов: SiO_2 – 60,19; Al_2O_3 – 17,49; Fe_2O_3 – 8,34; CaO – 5,28; MgO – 0,59; SO_3 – 0,46; R_2O – 1,89; п.п.п. – 4,41.

Фазовый состав золы БТЭЦ характеризует дифрактограмма (рис.1), где имеются линии, характерные для кварца ($\alpha-SiO_2$) $d = 4,24; 3,34; 2,44; 2,12; 1,8 \text{ \AA}$; муллита ($2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$) $d = 5,39; 3,35; 2,866; 2,52; 2,19 \text{ \AA}$. Карбонаты представлены бесцветным мелким образованием кальцита ($CaCO_3$) и доломита ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$). Характерные линии $d = 3,62$ и $2,88 \text{ \AA}$ на дифрактограмме весьма слабые, так как наличие карбонатов в золе

незначительно. Большинство линий этих минералов накладывается друг на друга, и поэтому часть пиков носит размытый характер. В неорганической фазе золы присутствует также гетит ($d = 2,69$ и $2,68 \text{ \AA}$). Обнаружено наличие однокальциевого алюмината: $d = 3,73; 1,99$, что подтверждает алюминатный характер золы.

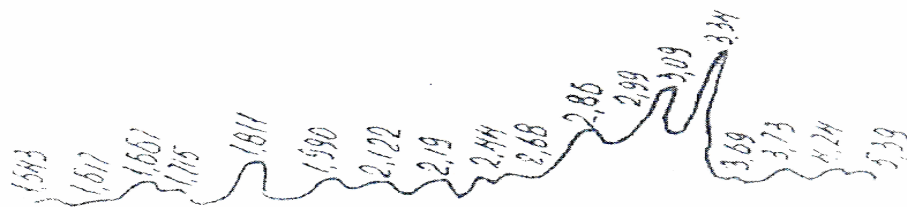


Рис. 1. Дифрактограмма золы

Изменения, происходящие при нагревании в золе, можно проследить на ее дериватограмме.

Общий характер кривых относительно спокойный, что свидетельствует о законченности термических процессов. Эндотермический эффект на дифференциальной кривой при $100...110 \text{ }^\circ\text{C}$, сопровождаемый значительной скоростью потери массы, соответствует испарению из зол адсорбционной воды. Пологие эндотермические эффекты при $600...650 \text{ }^\circ\text{C}$ показывают на происходящие реакции окисления железистых оксидов. Экзотермический эффект, наблюдаемый на ДТА при $700...800 \text{ }^\circ\text{C}$ и сопровождаемый значительными потерями массы ($\Delta p = 13 \%$), связан с характеристикой материала кварца, полевого шпата, кальцита, доломита, а также выделившегося из расплава C_2S , CA , муллита и др.

В качестве щелочного компонента в составе вяжущих были использованы едкий натрий, сода, растворимое стекло, которые были взяты в количестве 3% .

Для активации золы вводилась известь в количестве $1,0-5,0 \%$.

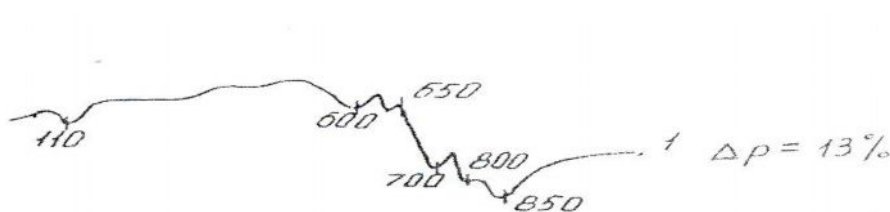


Рис. 2. Термограмма золы ТЭЦ

Содержание активных $\text{CaO}+\text{MgO}$ в извести составляет 92% ; непогасившихся частиц – $1,2 \%$ (ГОСТ 9179-77).

Для получения малощелочных минерально-зольных вяжущих предварительно зола измельчалась совместно с гидратной известью и щелочной добавкой до удельной поверхности $360 \text{ м}^2/\text{г}$.

Из приготовленных сырьевых смесей методом прессования изготавливались малые образцы диаметром $2,5 \text{ см}$ и высотой $2,5 \text{ см}$, при давлении 20 МПа и влажности $10-12 \%$. Образцы хранились в воздушно-сухих условиях, часть из них пропаривалась по режиму 2-4-2, затем подвергалась сушке при $t=60-70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для выявления эффективности влияния вида щелочного компонента и количества вводимой извести на прочность определялась гидравлическая активность вяжущих с различным содержанием извести, результаты приведены на рис. 3.

Из результатов исследования видно, что наиболее эффективным щелочным компонентом в составе минерально-зольных вяжущих является NaOH, так как вяжущие с его содержанием совместно с CaO имеют достаточно высокую активность 23,0-28,0 МПа. Вяжущие, в которых в качестве щелочного компонента использовался Na₂CO₃, также характеризуются достаточно-высокой активностью 22,0-25,0 МПа, наименьшей активностью обладают вяжущие с использованием Na₂O·2SiO₂ (16,0-18,0 МПа).

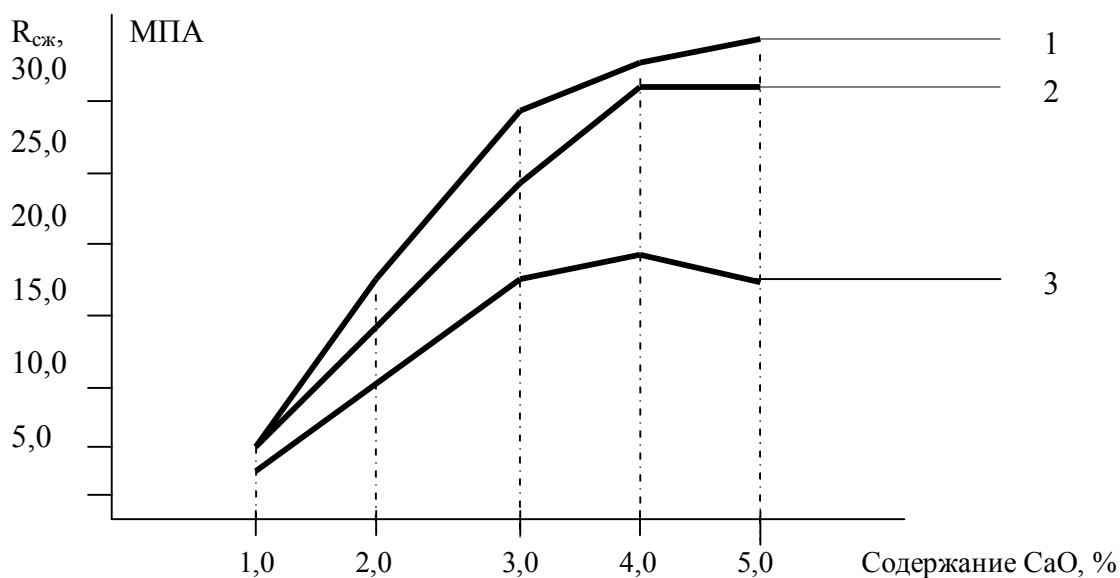


Рис.3. Влияние вида щелочного компонента на активность малощелочных минеральнозольных вяжущих:
1 – NaOH; 2 – Na₂CO₃; 3 - Na₂O·2 SiO₂

Анализ кинетики прочности вяжущих показывает повышение ее в зависимости от содержания CaO в пределах 1,0-4,0 %.

Характер кривых 1,2 идентичен: прочность камня возрастает с повышением в составе вяжущего количества свободной CaO. Максимальная прочность вяжущих с различным щелочным компонентом достигается при содержании извести 4 %. Это можно объяснить воздействием свободной CaO на золу, когда в процессе совместного тонкого измельчения происходит механохимическая активация составляющих золы, что способствует протеканию гидратационных процессов.

Дополнительная активация происходит за счет воздействия щелочного компонента на стеклофазу золы. Несмотря на низкое ее содержание в золе (20-30 %), происходят гидrolитическое расщепление и образование дополнительного количества клеящего вещества, что и обуславливает повышение прочности при прессовании тонко измолотой золы в присутствии щелочного компонента.

Известно, что в продуктах гидратации шлакощелочных цементов остается свободная щелочь. Поэтому для того, чтобы связать ее, можно добавить глинистую добавку, так как установлено, что она способна вступать во взаимодействие с соединениями щелочных металлов в присутствии шлаков.

В качестве глинистого компонента нами были использованы местные суглинки и глин.

Суглинки характеризуются содержанием оксидов (в %): SiO₂ – 50,99; Al₂O₃ – 16,11; Fe₂O₃ – 4,78; TiO₂ – нет; CaO – 8,62; MgO – 2,48; SO₃ – 1,32; Na₂O – 0,45; K₂O – 0,74; п.п.п. – 10,78

Анализ результатов рентгенографического анализа (рис.4) показывает, что суглинок в основном содержит дифракционные отражения (4,96; 4,47; 3,18; 2,57), характерные для минералов гидрослюдистой группы. Отражения с межплоскостными расстояниями 7,13; 2,45; 2,12 указывают на присутствие минералов каолиновой группы; 15,9; 2,98 – монтмориллонита, 4,24; 3,34; 2,12; 1,81 – кварца.

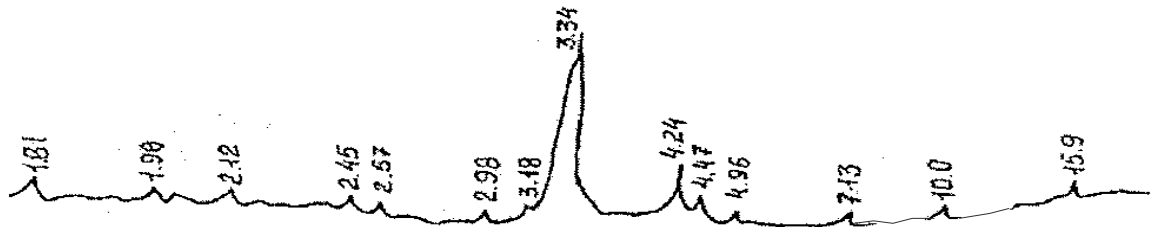


Рис. 4. Рентгенограмма суглинка



Рис.5. Кривая дифференциально-термического анализа (ДТА) суглинка

Термограмма (рис. 5) представлена эндозффектами при температурах 110-600 °С, свидетельствующими о потере адсорбционной воды, находящейся в виде гидроксильных групп (ОН), а эндозффект при 840 °С показывает разрушение кристаллической решетки минералов и разложения карбонатов кальция, магния. Небольшой эндозффект при температуре 950 и 1050 °С вызван появлением точечных расплавов и кристобалита, силикатов и алюминатов кальция.

Число пластичности составляет 5,6-6,28, воздушная усадка – 2,8 %. Содержание водорастворимых солей – 1,11.

Химический состав глиежа представлен содержанием оксидов (в %): SiO₂ – 74,38; Al₂O₃ – 14,96; Fe₂O₃ – 4,7; CaO – 0,4; MgO – 1,06; MnO – следы; SO₈ – 1,01; п.п.п. – 1,24.

Установлено, что температура самообжига глиежа протекала при 800-900 °С.

Визуальный и микроскопический осмотр породы показал сланцевую слоистую текстуру. Кирпично-красная окраска породы обусловлена высоким содержанием железа.

По химическому составу исследуемый глиеж относится по глинисто-железистому модулю к активным породам.

$$M = \frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{SiO_2} = \frac{20,61 + 8,69}{58,61} \approx 0,5 > 0,45.$$

Пластичность глиежа (П) равна 7,6, т.е. он относится к умеренно пластичному сырью.

Горелая порода характеризуется достаточно высокой суммарной емкостью, объем 26,84 Мг-экв/100 г, что показывает на высокую адсорбционную способность. Причем в составе обменных катионов превалирует CaO²⁺ (18,10 $\frac{Мг-экв}{100г}$); Mg²⁺ (5,07 м²-экв/100 г).

А обменный ион Na⁺ (3,09 Мг-экв/100 г).

Порода характеризуется высокой набухаемостью (40 %).

Активность глиежа по поглощению СаО на 1 г добавки 61,32 мг.

На рис. 6 приведены результаты исследования воздействия глинистого компонента на гидравлическую активность минерально-зольных вяжущих.

Из приведенных данных видно, что глинистые материалы повышают гидравлическую активность золоминеральных вяжущих. Причем материалы, прошедшие предварительную тепловую обработку (глиеж), более эффективно воздействует на активность вяжущих при содержании до 5 %. А при дальнейшем повышении происходит снижение прочности.

По-видимому, это можно объяснить различием механизма гидратации указанных материалов.

Введение сырых глинистых добавок в состав ММЗВ до 7,5 % способствует повышению прочностных характеристик. При использовании сырых глинистых добавок в условиях щелочной среды происходит образование гидроалюмосиликатов кальция, что способствует дополнительному повышению прочности. А при использовании глиежа протекает реакция пуццоланизации.

На основе малоизвестковых зол БТЭЦ с использованием в качестве щелочного компонента NaOH, Na₂CO₃ и Na₂O·2SiO₂ и гидратной извести получены малощелочные минерально-зольные вяжущие, характеризующиеся активностью 13,0-28,0 МПа.

Наиболее эффективными щелочными компонентами при получении минерально-зольных вяжущих являются NaOH, Na₂CO₃ при условии совместного использования до 4 % гидратной извести.

Малощелочные золо-минеральные вяжущие могут быть использованы в производстве мелкозернистого бетона на основе некондиционных песков с высоким содержанием глинистых компонентов.

Установлено, что введение в состав малощелочных минерально-зольных вяжущих до 5-7 % глинистых материалов повышает активность вяжущих на 15-20 % за счет дополнительного образования гидроалюмосиликатов, упрочняющих композицию.

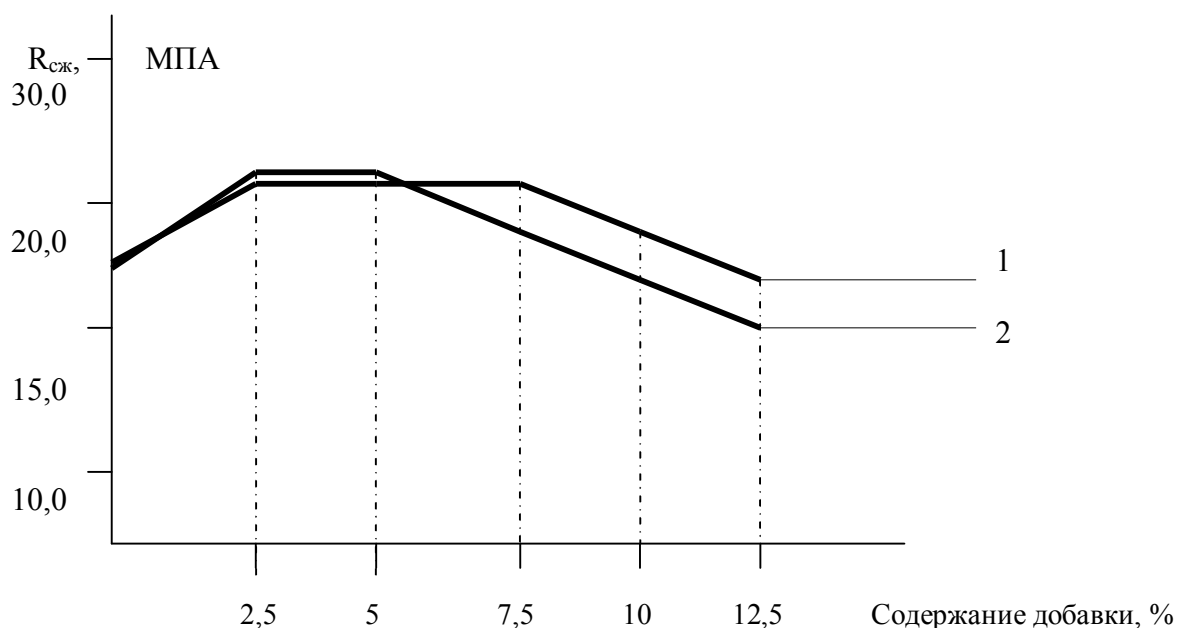


Рис.6. Влияние глинистой добавки на активность ММЗВ:
1 – с содержанием глины; 2 – с содержанием глиежа

Список литературы

1. Глуховский В.Д. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения. – К.: Вища школа, 1991. – 242 с.