

ГОРЕЛЫЕ ПОРОДЫ КАК АКТИВНАЯ МИНЕРАЛЬНАЯ ДОБАВКА В БЕТОН

Е.А. Гамалий

BURNT ROCKS AS AN ACTIVE MINERAL ADMIXTURE TO CONCRETE

E.A. Gamaliy

Представлены результаты исследования возможности применения горелых пород шахтных терриконов в качестве активной минеральной добавки в бетон. Показано, что применение горелых пород целесообразно для получения вибропресованных мелкозернистых бетонов.

Ключевые слова: горелые породы, пуццолановая активность, активные оксиды, вибропрессование, мелкозернистые бетоны.

The results of the investigation of the possibility to use burnt rocks of mine waste banks as an active mineral admixture to concrete are presented. It is shown that usage of burnt rocks of mine waste bank is rational for production of vibrocompressed fine concrete.

Keywords: burnt rocks of mine waste banks, pozzolanic activity, active oxides, vibrocompression, fine concrete.

В настоящее время в России остро стоит проблема утилизации отходов и побочных продуктов промышленности. Ежегодно отвалы, занимающие большие площади земель, увеличиваются на сотни тысяч кубометров. Вместе с тем, в связи с интенсивным развитием строительной отрасли в стране возникает дефицит природного минерального сырья, используемого для нужд строительного комплекса. Применение побочных продуктов промышленности в производстве строительных материалов позволяет не только увеличить сырьевую базу стройиндустрии, но и решить значительные экологические проблемы, актуальные для всех регионов с развитой промышленностью.

Металлургические шлаки и золы ТЭС, микрокремнезем и другие побочные продукты промышленности являются самыми востребованными видами техногенного сырья не только в России, но и за рубежом [1].

Менее освоенным источником минерального сырья техногенного происхождения являются горелые породы шахтных терриконов (ГП). Это связано с тем, что в каждом угледобывающем регионе горелые породы отличаются по составу и свойствам. Поэтому возникает необходимость их исследования перед использованием в производстве строительных материалов.

Горелые породы шахтных терриконов - это продукт самообжига пустых пород, извлеченных на поверхность вместе с углем. Физико-химические процессы, протекающие при горении терриконов, подобны технологическим процессам керамиче-

ского производства или получения минеральных вяжущих веществ [2].

Изучение и промышленное использование горелых пород инженером Л.С. Гублером началось в 30-х годах XX века на Донбассе. Дальнейшими исследованиями ГП занимались Г.Н. Сиверцев, И.С. Канцпольский, А.И. Милоградской, Г.И. Книгина и ее ученики.

Горелые породы - это собирательное понятие, включающее большое количество разновидностей отходов угледобычи, отличающихся своими свойствами. Разный минералогический состав пустых шахтных пород и условия естественного процесса выгорания углистой составляющей приводят к образованию продуктов, имеющих разную степень обжига, объединенных в класс «горелые породы». Если сравнивать самообжиг горелых пород в террикониках со сжиганием угля в топках, то породы обжигаются в более трудных условиях, часто в виде больших глыб с ограниченным доступом воздуха и тягой, но зато процесс этот продолжителен и относительно более равномерен. Важной особенностью горелых пород является отсутствие или крайне незначительное количество в них стекловидной фазы, обычно имеющейся в шлаках и золах от пылевидного сжигания топлива [2].

Свойства горелых пород определяются условиями формирования: составом минеральной части, температурой обжига, а также составом газовой среды при горении. Все эти факторы в итоге определяют область применения ГП.

По данным исследователей [2, 3], ГП используют как заполнители для бетонов, в виде актив-

ной минеральной добавки в бетон, а также в качестве компонента композиционных вяжущих в сочетании с гипсом и известью, если содержание углистых примесей в них не превышает 5 %.

Использование ГП в качестве активной минеральной добавки возможно благодаря их пуццолановой активности. Считается [2, 3], что пуццолановая активность ГП обусловлена наличием нескольких активных компонентов:

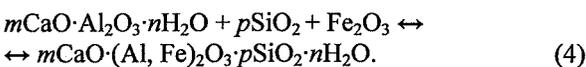
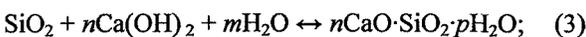
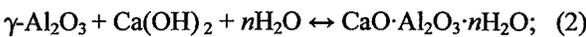
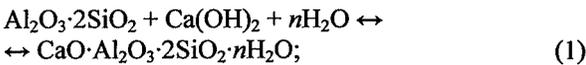
– алюминатного – дегидратированных глинистых минералов (метакаолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и активного глинозема $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;

– кремнеземистого – растворимого кремнезема SiO_2 ;

– железистого – растворимого Fe_2O_3 .

Присутствие этих веществ в ГП объясняется нарушением молекулярных связей водных алюмосиликатов исходных пород при обжиге, а также активизацией кварца из-за нарушения поверхности и диспергации частиц при пиропрцессах.

Вышеназванные активные вещества могут вступать в реакции следующих типов:



Железистые окислы проявляют активность только в присутствии других активных компонентов, вступая в реакции с гидроалюминатами кальция и растворимым кремнеземом с образованием гидротанатов (4).

Так как содержание активных SiO_2 и Fe_2O_3 в

ГП, как правило, невелико, то их активность в основном носит алюминатный характер, а продукты взаимодействия ГП со свободной известью представляют собой гидроалюмосиликаты и гидроалюминаты кальция.

Целью настоящего исследования является определение возможности применения горелых пород шахтных терриконов г. Копейска в качестве активной минеральной добавки для замены части цемента в мелкозернистых вибропрессованных бетонах.

В работе использовались породы с отвалов шахты «Красная Горнячка», которые сложены термически измененными алевролитами, песчаниками, реже аргиллитами, конгломератоподобными образованиями в виде спеков.

ГП имеют следующий химический состав: п.п.п. (1,61–5,66), SiO_2 (40,17–56,47), Al_2O_3 (8,74–19,74), Fe_2O_3 (4,62–8,39), FeO (0,07–3,85), CaO (1,55–13,88), MgO (1,45–5,4), SO_3 (0,94–2,37), K_2O (0,64–1,78), Na_2O (0,32–0,89) [4].

Для определения минералогического состава ГП был использован рентгенофазовый анализ (рис. 1), который показал присутствие в ГП следующих минералов: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $d/n = 0,245, 0,228, 0,197, 0,138$ нм; гексаалюмината кальция ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) с $d/n = 0,334, 0,249, 0,212, 0,202, 0,159, 0,154, 0,140$ нм; кианита с $d/n = 0,335, 0,318, 0,236, 0,197, 0,138$ нм; кварца с $d/n = 0,424, 0,334, 0,245, 0,228, 0,212, 0,181, 0,154, 0,145, 0,138$ нм; микроклина с $d/n = 0,383, 0,370, 0,348, 0,337, 0,325$ нм; монотермита с $d/n = 0,435, 0,326, 0,232, 0,206, 0,197, 0,164, 0,149, 0,137$ нм; гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): $d/n = 0,369, 0,270, 0,221, 0,184, 0,170, 0,149, 0,145$ нм [5].

Проведенные дериватографические исследования (рис. 2) показали наличие эндотермических

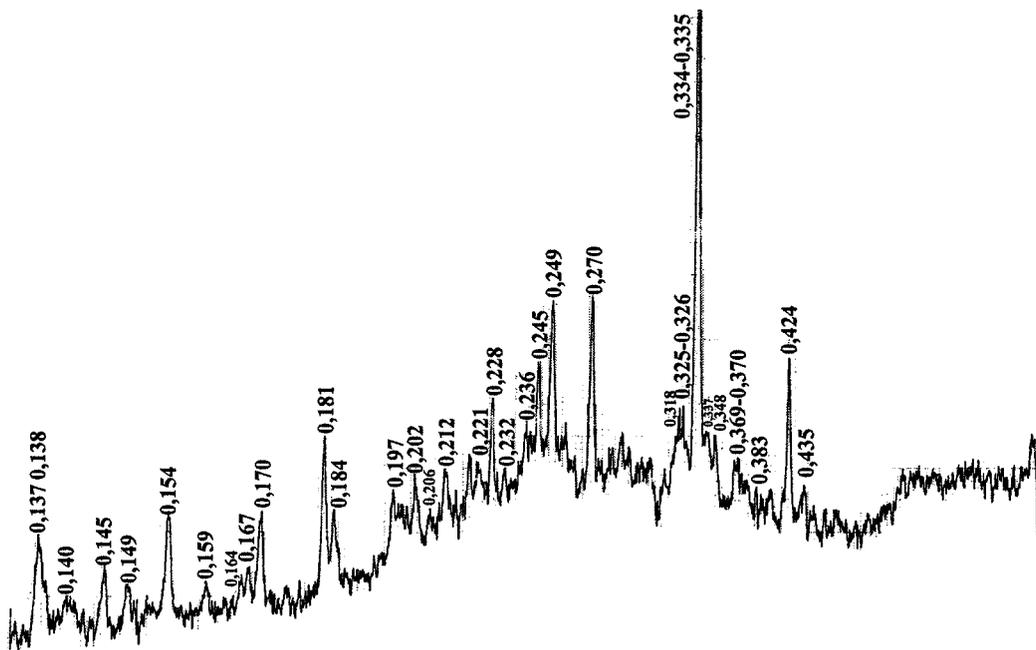


Рис. 1. Рентгенограмма ГП шахты «Красная Горнячка»

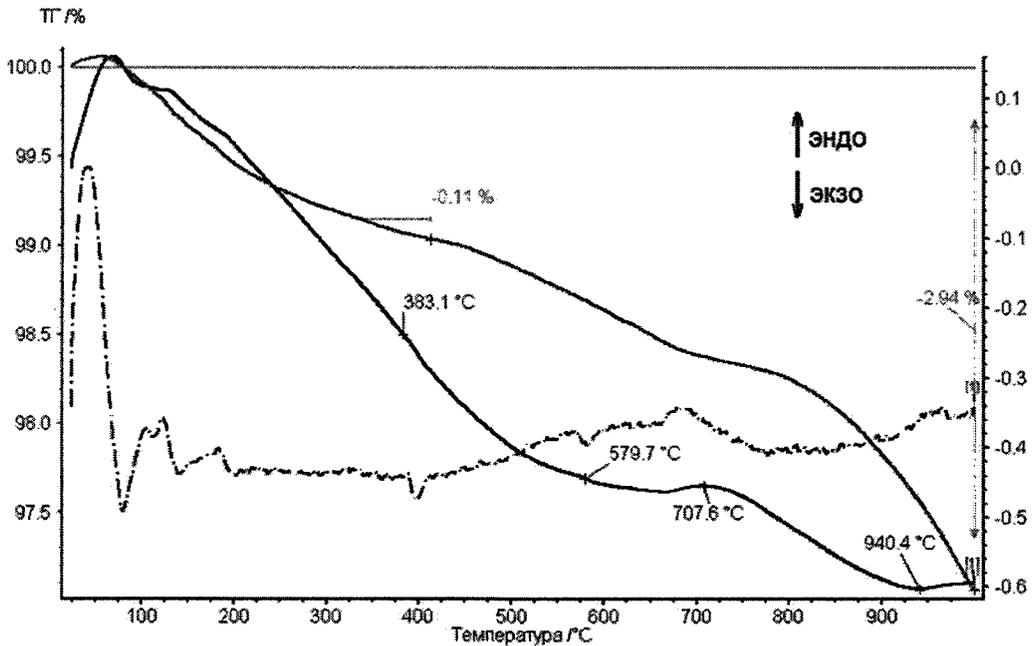


Рис. 2. Дериватограмма ГП шахты «Красная Горнячка»

эффектов при $\sim 380^\circ\text{C}$, $\sim 570^\circ\text{C}$ и $\sim 700^\circ\text{C}$. При $\sim 950^\circ\text{C}$ отмечен экзотермический эффект. Это подтверждает присутствие в ГП глинистых минералов ($\sim 380^\circ\text{C}$ и $\sim 950^\circ\text{C}$), кварца ($\sim 570^\circ\text{C}$) и гематита ($\sim 700^\circ\text{C}$). Можно сделать вывод о том, что степень обжига данных ГП высокая (п.п.п. = 2,94 %).

Для выявления возможности применения ГП в качестве активной минеральной добавки, используемой для производства цемента, а также вводимой в состав вяжущего при изготовлении бетонов и растворов, были проведены испытания согласно ГОСТ 25094-94 «Добавки активные минеральные для цементов. Методы испытаний». Было изготовлено по 12 растворных образцов-балочек, включающих в качестве вяжущего в первом случае смесь из портландцемента 500-Д0-Н ГОСТ 10178-85 производства ОАО «Сухоложскцемент» и тонкомолотых горелых пород, а во втором - смесь портландцемента и тонкомолотого песка в тех же пропорциях. Средние результаты испытаний приведены в таблице.

Результаты испытаний образцов-балочек на прочность

| Состав с добавкой горелых пород | | Состав с добавкой молотого песка | |
|---------------------------------|--------------|----------------------------------|--------------|
| $R_{изг}$ МПа | $R_{сж}$ МПа | $R_{изг}$ МПа | $R_{сж}$ МПа |
| 3,4 | 11,1 | 1,5 | 4,3 |

В результате статистической оценки значимости различий прочности при сжатии образцов с добавкой горелых пород и образцов с песком по ГОСТ 25094-94 был рассчитан критерий Стьюдента t , который составил 27,9. При t свыше 2,07 добавка считается выдержавшей испытания на активность по прочности. Таким образом, добавка

горелых пород является активной и может быть использована для производства цементов.

Для того чтобы определить влияние условий твердения, а также тонкости помола ГП и их количества на прочность камня вяжущего при сжатии, были проведены испытания образцов-кубов с ребром 2 см. Образцы изготавливали из теста вяжущего нормальной густоты по ГОСТ 310.3-76 (2003). В состав вяжущего входил цемент ГЩ 400-Д20 производства ЗАО «Уралцемент», а также горелые породы, размолотые до удельной поверхности 5000 и 7800 $\text{см}^2/\text{г}$. Образцы испытывали в возрасте 3 и 28 суток водного твердения или 1 и 28 суток после тепло-влажностной обработки (ТВО). В результате предварительных исследований [6] было установлено, что наиболее благоприятным является следующий режим ТВО: выдержка при температуре 20°C - 2 часа; подъем температуры со скоростью $15^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры 75°C ; изотермическая выдержка при температуре 75°C продолжительностью 8 часов. Результаты испытаний представлены на рис. 3-6.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что оптимальное содержание горелых пород в вяжущем составляет 30 %. При этом потеря прочности камня вяжущего в возрасте 28 суток после ТВО относительно прочности цементного камня без добавки ГП составляет около 6 %, а экономия цемента существенна.

Прочность камень вяжущего после ТВО с горелой породой, имеющей удельную поверхность $7800 \text{ см}^2/\text{г}$, на 10-15% выше прочности камня, в котором содержится ГП с удельной поверхностью $5000 \text{ см}^2/\text{г}$. Так как ГП легко размалываются, то можно использовать в качестве добавки к цементу ГП с удельной поверхностью $7500\text{-}8000 \text{ см}^2/\text{г}$.

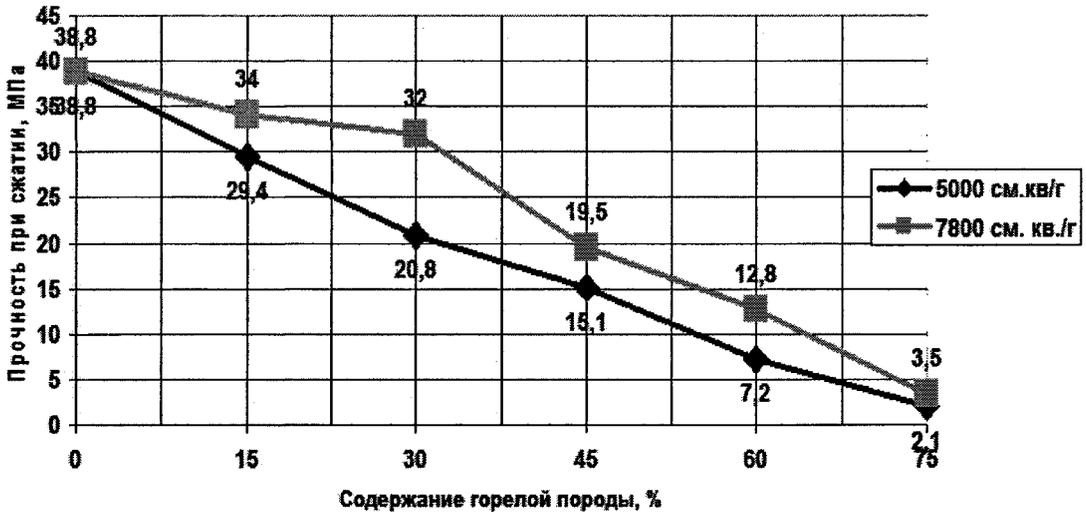


Рис. 3. Прочность камня вяжущего в возрасте 3 суток водного твердения

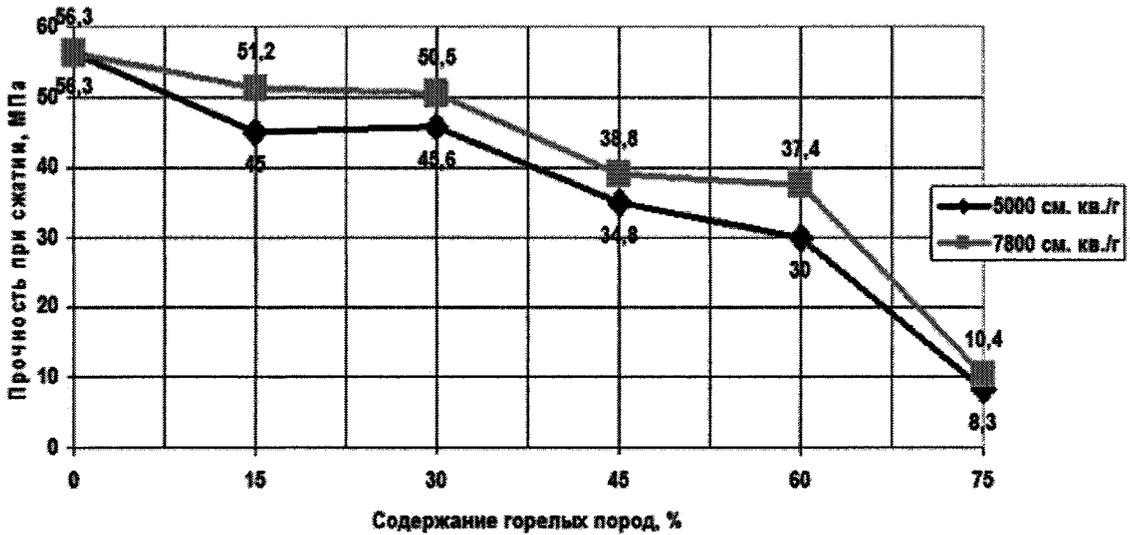


Рис. 4. Прочность камня вяжущего в возрасте 1 сутки после ТВО



Рис. 5. Прочность камня вяжущего в возрасте 28 суток водного твердения

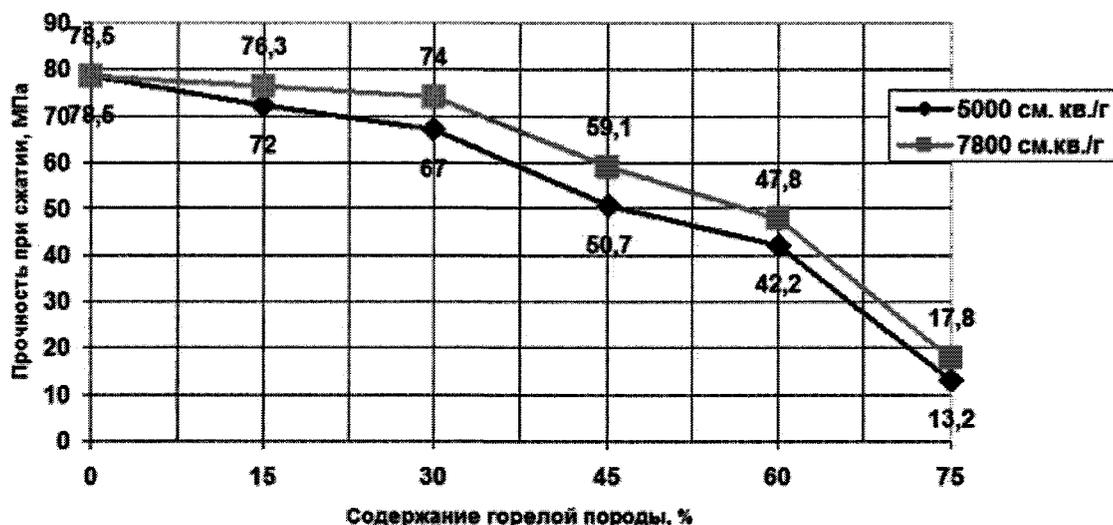


Рис. 6. Прочность камня вяжущего в возрасте 28 суток после ТВО

После тепло-влажностной обработки образцов цементного камня, включающего ГП в количестве до 30 %, достигается прочность значительно выше, чем при водном твердении. Таким образом, ТВО позволяет активизировать ГП, а также получить 80 % прочности уже после первых суток твердения.

Известно, что данные о количественном содержании гидроксида кальция в цементном камне могут косвенно характеризовать активность минеральной добавки, введенной в вяжущее. С помощью дифференциально-термического анализа по потерям массы при дегидратации портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ было определено его содержание в камне вяжущего, включающего ГП (рис. 7).

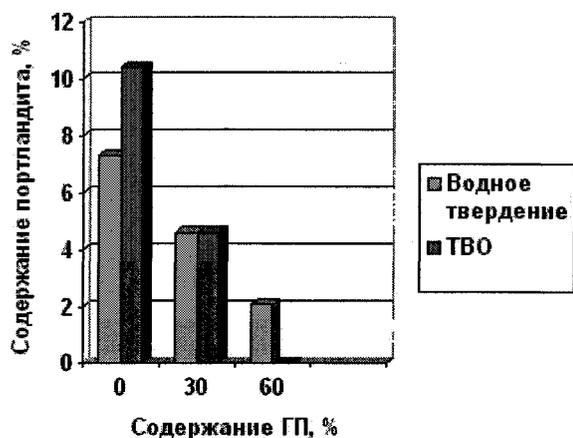


Рис. 7. Влияние дозировки горелых пород и условий твердения на содержание портландита в камне вяжущего в возрасте 28 суток

По полученным результатам видно, что с увеличением количества ГП в вяжущем содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в камне, подвергнувшись ТВО, существенно снижается. Это подтверждает увеличение пуццолановой активности ГП после тепло-влажностной обработки.

Одним из перспективных направлений применения вяжущих композиций, содержащих ГП,

является производство мелкоштучных стеновых изделий методом вибропрессования, который позволяет отказаться от дорогостоящей бортоснастки, значительно сокращает цикл производства изделий, обеспечивает высокую производительность и точность размеров готовых изделий [7].

Для разработки эффективных вибропрессованных композиций с использованием ГП применяли математические методы планирования эксперимента. В качестве варьируемых факторов были выбраны:

- X_1 — отношение «цементпесок» (Ц:П): от 1:4 до 1:6;
- X_2 — содержание горелых пород: от 25 до 35 % от массы цемента.

В качестве сырьевых материалов использовались: песок карьера «Хлебороб», цемент ПЦ 400-Д20 (ЗАО «Уралцемент»), ГП (7800 см²/г).

Из мелкозернистого бетона изготавливали образцы-цилиндры с диаметром и высотой 5 см при давлении пригруза 250 см²/г за время прессования 90 секунд. Формовочная влажность составила 8 % от массы смеси. После изготовления образцы подвергали ТВО по вышеуказанному режиму. Результаты испытаний представлены на рис. 8.

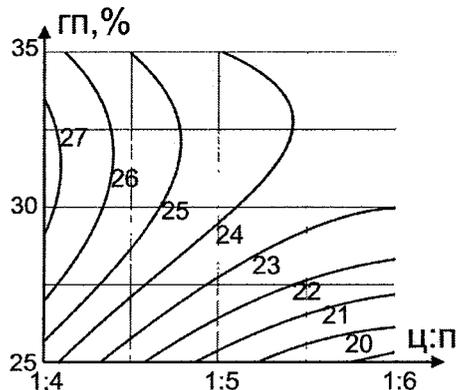


Рис. 8. Прочность при сжатии мелкозернистых бетонов в возрасте 28 суток, МПа

Была получена следующая регрессионная зависимость прочности при сжатии марочном возрасте:

$$R(x_1, x_2) = 22,49 - 1,67x_1 - 0,13x_2 + 0,96x_1^2 + 0,75x_1x_2 - 1,86x_2^2. \quad (5)$$

Морозостойкость разработанных материалов составила более 100 циклов.

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:

1. Горелые породы шахтных терриконов г. Копейска могут применяться как активная минеральная добавка в бетоны при условии предварительного усреднения и размола до удельной поверхности 7500-8000 см²/г.

2. Максимальная пуццолановая активность ГП проявляется термообработкой бетонов с этими добавками при 70-75 °С

3. Оптимальное количество добавки ГП составляет 30 % от массы цемента.

4. Использование ГП в мелкозернистых вибропрессованных бетонах в качестве активной минеральной добавки, в количестве 25-35 % от массы цемента, позволило получить материалы с маркой по прочности М 200-250 и морозостойкостью более 100 циклов.

5. Применение горелых пород позволяет придать мелкоштучным стеновым материалам архитектурную выразительность за счет красивого розового цвета.

Литература

1. Scrivener, K.L. *Innovation in Use and Research on Cementitious Material* / K.L. Scrivener, R.J.

Kirkpatrick // *Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement*. — Montreal, 2007. -P. 358-278.

2. Книгина, Г.И. *Строительные материалы из горелых пород* /Г.И. Книгина. — М.: Стройиздат, 1966.-207 с.

3. Сиверцев, Г.Н. *Процессы при твердении топливных шлаков и горелых пород* /Г.Н. Сиверцев // *Химические процессы твердения бетонов: сб. докл.* — М.: Госстройиздат, 1961. - С. 108—122.

4. *Оценка пригодности отходов добычи угля Копейского угленосного района Челябинского угольного бассейна для получения минерального волокна и других видов продукции: отчет о НИР (заключ.)* / ВНИГРИуголь; рук. Л.В. Гупич. - Ростов-на-Дону, 2003. - 80 с.

5. Горшков, В.С. *Методы физико-химического анализа вяжущих веществ* / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. — М.: Высшая школа, 1981. — 333 с.

6. Гамалий, Е.А. *Исследование пуццолановой активности горелых пород шахтных терриконов* / Е.А. Гамалий, С.П. Горбунов, Б.Я. Трофимов // *Прогрессивные материалы и технологии в современном строительстве: междунар. сб. науч. тр.* - Новосибирск, 2007-2008. -С. 110-114.

7. Шейкин, А.Е. *Структура и свойства цементных бетонов* / А.Е. Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. - М.: Стройиздат, 1979. - 344 с.

Поступила в редакцию 22 сентября 2008 г.

Гамалий Елена Александровна. Аспирант кафедры «Строительные материалы» ЮУрГУ. E-mail: lenawillis@rambler.ru.

Область научных интересов: исследование горелых пород шахтных терриконов как сырья для производства строительных материалов, изучение влияния добавок-пластификаторов на основе эфиров поликарбоксилатов на свойства цементных композиций.

Elena A. Gamaliy. Post-graduate student of the Constructional Materials department of South Ural State University. E-mail: lenawillis@rambler.ru.

Scientific interests: research of burnt rocks of mine waste banks as raw materials for production of constructional materials, study of the influence of plasticizer based on ethers of polycarboxylates on the cement compositions properties.