

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫЕ ВЯЖУЩИЕ С ДОБАВКАМИ МОЛОТОГО ОТСЕВА ДРОБЛЕНИЯ БЕТОННОГО ЛОМА

***Н. Р. Рахимова (rahimova.07@list.ru), Р. З. Рахимов, Р. Ф. Хамитова,
Казанский государственный архитектурно-строительный университет***

Ключевые слова: композиционные шлакощелочные вяжущие, доменный гранулированный шлак, бетонный лом

Key words: alkali-activated slag-blended cements, ground blast furnace slag, crushed concrete fines

Введение

Комплексное использование отходов различных отраслей промышленности в производстве строительных материалов – одно из эффективных направлений решения проблем устойчивого развития. Весьма актуально вовлечение промышленных отходов в производство минеральных вяжущих веществ, принадлежащих к числу наиболее потребляемых строительных продуктов. Ценным материалом для получения смешанных клинкерных и особенно мало- и бесклинкерных цементов являются такие промышленные отходы, как доменные шлаки и золы. Следует отметить, что в условиях необходимости максимального ресурсосбережения из отходов они постепенно превращаются в сырьевой продукт с возрастающей стоимостью. Так, стоимость доменного шлака в настоящее время уже приближается к стоимости цемента [1], поэтому введение минеральных добавок в бесклинкерные вяжущие на основе шлаков, например, в шлакощелочные вяжущие (ШЩВ) не менее актуально, чем их применение в составе клинкерных цементов.

К крупнотоннажным промышленным отходам, имеющим сырьевую ценность и перспективным для разработки и производства эффективных видов минеральных вяжущих, относятся бетонный лом и продукты его дробления. Растущие объемы их образования и накопления, исчисляемые сотнями миллионов тонн, при незначительных объемах утилизации обуславливают необходимость активизации исследований в этой области [2–5].

Наряду с концепцией устойчивого развития получает распространение концепция cradle to cradle [6], в соответствии с которой возможность утилизации неизбежно образующихся отходов, независимо от их вида – биологических или технических, необходимо предусматривать на стадии разработки материала, причем желательно с полным рециклингом без потери «качества» данных отходов. В этом направлении показательны исследования последних лет по получению цементного клинкера, отдельных его минералов, вторичного цемента из отсевов дробления или продуктов дробления бетонного лома, образовавшегося при сносе зданий, или из специально изготовленных модельных бетонных образцов требуемого химического состава [7–10].

С учетом возможности утилизации в минеральных вяжущих перспективен отсев дробления бетона с размером частиц менее 10 мм, состоящий из кварцевого песка, пылевидных частиц и мельчайших остатков цементного камня. Его химико-минералогический состав зависит от состава и вида исходного сырья, условий и продолжительности твердения, особенностей эксплуатации разбираемых конструкций и других факторов. По данным выполненного М. В. Красновым [11] рентгенофазового анализа отсева дробления бетона, в нем присутствуют кварц, кальцит, этtringит, негидратированный портландцемент, гидросиликаты кальция, гидроалюминаты кальция, гидрослюда, ангидрит, бемит, гетит. В наибольшем количестве содержатся кварц (50–55%) и кальцит (25–30%). Наличие негидратированных зерен портландцемента обеспечивает отсеvu дробления бетонного лома скрытую цементную активность. Активация отсева дробления бетонного лома механическим, механохимическим, термическим или гидротермальным методом позволяет использовать его:

- ◆ в качестве сырьевой смеси при получении клинкера или в качестве добавок к сырьевой смеси [8–10];
- ◆ в качестве добавок в исходном или термоактивированном состоянии в портландцемент при раздельном или совместном помоле с портландцементным клинкером [12, 13];
- ◆ в качестве добавок в бесклинкерные вяжущие [14–16].

Перспективно использование молотого отсева дробления бетонного лома в качестве добавок к активированным щелочами цементам, имеющим благодаря щелочной активации более широкие возможности введения в их состав различных добавок.

Представляет интерес исследование возможности получения вяжущего из строительных отходов – боя кирпича и бетона путем их щелочной активации смесями из Na_2SiO_3 и NaOH [15]. При содержании молотого отсева дробления бетона до 40% и концентрации Na_2O в пересчете на сухое вещество 8% было получено вяжущее, прочность которого в возрасте 28 сут достигала 28–33,5 МПа.

Исследований, посвященных влиянию добавок молотого отсева дробления бетонного лома на свойства ШЩВ, немного. Так, Г. Т. Пужановым и А. П. Нелиной [14] показана возможность введения молотого цементного бетона с удельной поверхностью 320 м²/кг в количестве до 60% в ШЩВ на основе гранулированного фосфорного шлака и раствора жидкого натриевого стекла с получением композиционного шлакощелочного вяжущего (КШЩВ) М400–500. Выявлено быстрое нарастание прочности КШЩВ: 1 сут – 6 МПа, 3 сут – 8,5 МПа, 7 сут – 15,5 МПа.

С целью шлакозамещения изучено влияние на прочность КШЩВ двух видов молотого бетона при отношении заполнитель (известняк) / цементное тесто 1,32 и 3,26 и удельной поверхности добавки 241–501 м²/кг [1]. Установлено, что добавки оказывают существенное влияние на раннюю прочность образцов камня КШЩВ – в возрасте 1 сут прочность образцов с добавкой молотого бетона превышает прочность бездобавочных образцов в 1,45 раза, а к 28 сут отмечается спад их прочности по сравнению с прочностью бездобавочных образцов.

В связи с большим разнообразием видов цементов, заполнителей, составов бетонов для прогнозирования влияния добавок молотого цементного бетона различного состава на свойства КШЩВ необходимо поэтапное исследование влияния добавок молотого портландцементного камня, цементно-песчаного раствора (ЦПР) с различным содержанием мелкого заполнителя и т. д. В настоящей статье представлены результаты модельных исследований влияния добавок молотого ЦПР с различным содержанием мелкого заполнителя – песка – на свойства теста и камня КШЩВ.

Объекты и методы исследований

Для приготовления образцов камня КШЩВ использовали доменный гранулированный шлак Челябинского металлургического комбината (ЧМК) с удельной поверхностью 300 м²/кг, модулем основности 0,91 и коэффициентом качества 1,43. Щелочным компонентом служил раствор кальцинированной соды плотностью 1,15 г/см³. В качестве добавок применяли молотый ЦПР с удельной поверхностью 200–800 м²/кг, изготовленный при соотношении Ц:П 1:1–1:3, после твердения в течение 28 сут.

Химический состав исходных материалов приведен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Компоненты	Содержание, мас. %										
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
Шлак ЧМК	37,49	36,22	11,58	8,61	0,50	0,16	1,80	0,64	0,95	0,01	2,00
ЦПР с Ц:П 1:1,5	58,64	23,19	3,25	0,54	0,03	2,21	0,15	0,38	0,43	0,13	1,38

Прочность образцов на сжатие определяли путем испытания образцов камня ШЩВ и КШЩВ размером 2х2х2 см. Коэффициент эффективности добавки устанавливали по отношению прочности образцов камня КШЩВ к прочности образцов камня бездобавочного ШЩВ нормально-влажностного твердения в возрасте 28 сут.

Результаты и обсуждение

На начальном этапе исследовано влияние времени помола на размалываемость исходных материалов (рис. 1). Установлено, что помол ЦПР требует меньших затрат времени, чем помол шлака. Размалываемость ЦПР зависит от концентрации песка в растворе, причем про-

должительность помола возрастает с увеличением содержания песка в растворе. Так, за время, необходимое для помола шлака до удельной поверхности $300 \text{ м}^2/\text{кг}$, ЦПР с соотношением Ц:П 1:3 размалывается до удельной поверхности $510 \text{ м}^2/\text{кг}$, а с соотношением 1:1–1:2 – до удельной поверхности $600\text{--}620 \text{ м}^2/\text{кг}$.

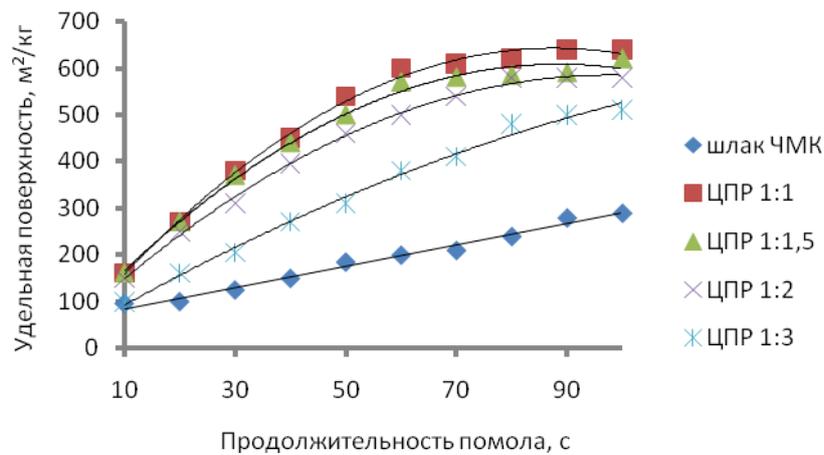


Рис. 1. Влияние продолжительности помола на удельную поверхность исходных материалов

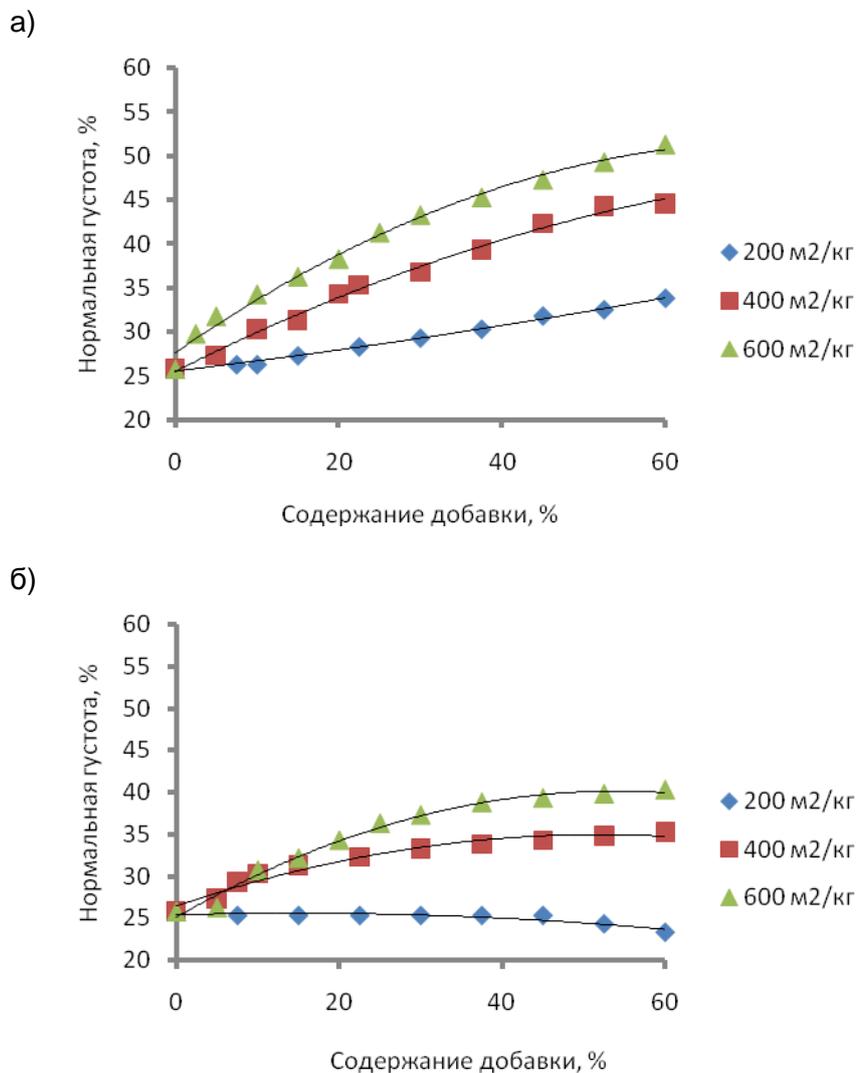


Рис. 2. Влияние добавки ЦПР на нормальную плотность цементного теста при удельной поверхности добавки от 200 до 600 $\text{м}^2/\text{кг}$:
 а – ЦПР с Ц:П 1:1; б – ЦПР с Ц:П 1:2–3

Результаты исследования влияния добавки ЦПР на нормальную плотность теста КШЩВ в зависимости от соотношения Ц:П и удельной поверхности добавки представлены на рис. 2. За исключением состава с добавкой ЦПР с удельной поверхностью 200 м²/кг при соотношении Ц:П 1:2–3, увеличение содержания и удельной поверхности добавки приводит к повышению водопотребности теста КШЩВ. При соотношении Ц:П 1:1 с введением до 60% добавки нормальная плотность увеличивается с 25 до 33,8–52%, а при соотношении Ц:П 1:2–3 и удельной поверхности 400 и 600 м²/кг – с 25 до 35–40%. Введение добавки с удельной поверхностью 200 м²/кг при соотношении Ц:П 1:2–3 вызывает уменьшение нормальной плотности теста с 25 до 22,3%.

С увеличением содержания и удельной поверхности добавки ЦПР сроки схватывания сокращаются. Влияние добавок на сроки схватывания уменьшается с увеличением содержания песка в добавке и снижением ее удельной поверхности. При введении добавки ЦПР с различным соотношением Ц:П отмечено следующее сокращение сроков схватывания:

при соотношении Ц:П 1:1 начало схватывания сокращается с 50 мин до 5–13 мин, конец схватывания – со 180 мин до 9–20 мин;

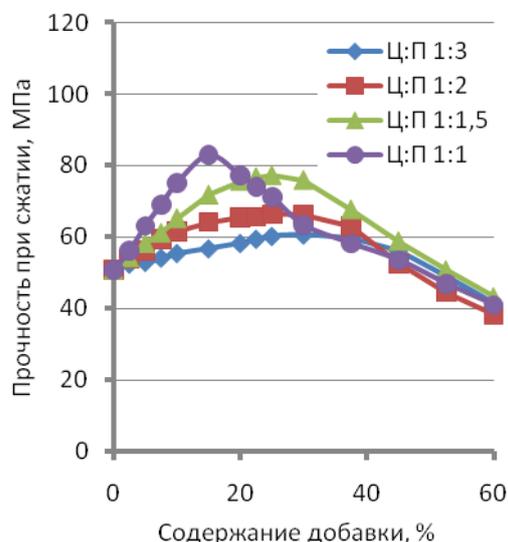
при соотношении Ц:П 1:1,5 начало схватывания сокращается до 6–17 мин, конец схватывания – до 11–25 мин;

при соотношении Ц:П 1:2 начало схватывания сокращается до 10–19 мин, конец схватывания – до 23–30 мин;

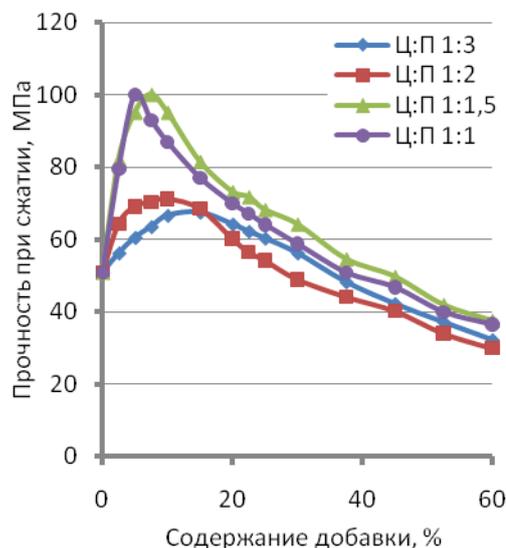
при соотношении Ц:П 1:3 начало схватывания сокращается до 12–24 мин, конец схватывания – до 22–34 мин.

Исследования влияния добавки ЦПР на прочность камня КШЩВ при твердении в нормально-влажностных условиях (рис. 3) показали хорошую совместимость шлака и молотого ЦПР. В зависимости от удельной поверхности ЦПР при соотношении Ц:П 1:1–1:3 добавка может оказывать существенное влияние на прочность камня КШЩВ и служить заменителем шлака при введении ее в количестве до 50%. Влияние на прочность КШЩВ зависит от содержания песка в ЦПР и от его удельной поверхности. При соотношении Ц:П 1:1–1,5 добавка оказывает упрочняющее действие независимо от удельной поверхности в выбранном диапазоне от 200 до 600 м²/кг, а коэффициент эффективности изменяется от 1,5 до 2 и достигает максимального значения при удельной поверхности добавки 400 м²/кг (табл. 2). Эффективная концентрация, при которой образцы имеют наибольшие прочностные показатели в присутствии добавки, колеблется от 2,5 до 25%, а возможная концентрация, при которой образцы камня контрольного ШЩВ и КШЩВ характеризуются одинаковыми прочностными показателями, – от 27,5 до 50%. С увеличением содержания песка в составе добавки до соотношений Ц:П 1:2–3 влияние добавок на прочность снижается и в зависимости от удельной поверхности добавки коэффициент эффективности изменяется в диапазоне 1,2–1,4. Эффективная концентрация составляет 7,5–30%, а возможная – 20–50%. Необходимо отметить, что эффективность добавки с соотношением Ц:П 1:2–3 возрастает при увеличении ее удельной поверхности.

а)



б)



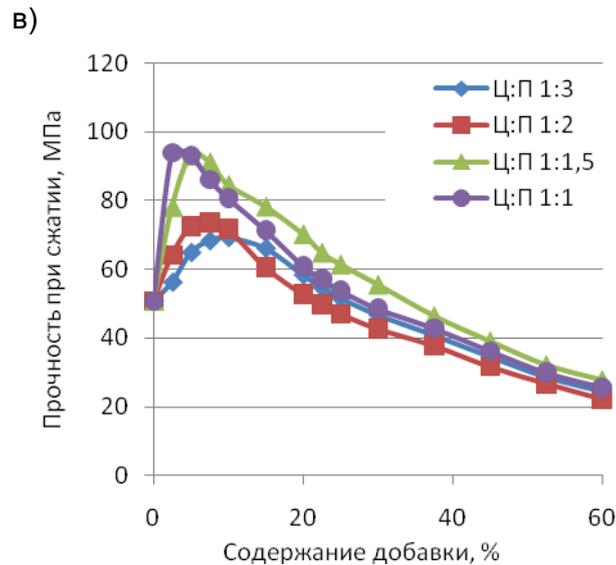


Рис. 3. Влияние добавки ЦПР на прочность камня КШЩВ в зависимости от соотношения Ц:П и удельной поверхности добавки:
а – 200 м²/кг; б – 400 м²/кг; в – 600 м²/кг

Т а б л и ц а 2

Удельная поверхность добавки (м ² /кг)/Ц:П	Эффективная концентрация, %	Возможная концентрация, %	Коэффициент эффективности добавки ЦПР
200/1:1	15	50	1,6
400/1:1	5	37,5	2
600/1:1	2,5	27,5	1,8
200/1:1,5	25	52	1,5
400/1:1,5	7,5	45	2
600/1:1,5	5	35	1,8
200/1:2	25	50	1,3
400/1:2	10	30	1,4
600/1:2	7,5	20	1,4
200/1:3	30	50	1,2
400/1:3	15	50	1,3
600/1:3	10	25	1,3

Существенный упрочняющий эффект добавки ЦПР при соотношении Ц:П 1:1, по всей вероятности, обусловлен наличием в составе ЦПР негидратированных и гидратированных минералов портландцемента, которые, как известно, могут выступать в роли кристаллизаторов твердения и управлять прочностью ШЩВ [17]. С уменьшением содержания цементного камня в составе ЦПР влияние на прочность снижается, и ЦПР с соотношением Ц:П 1:2–3 проявляет высокую эффективность в качестве наполнителя ШЩВ даже при невысокой удельной поверхности (200 м²/кг). Замещение до 50% шлака ЦПР в составе КШЩВ при удельной поверхности добавки 200 м²/кг становится возможным благодаря присутствию даже небольшого количества цементного камня. Этот вывод сделан на основе полученных ранее результатов исследования влияния добавок молотого кварцевого песка на свойства КШЩВ [18], согласно которым замещение шлака кварцевым песком при твердении в нормально-влажностных условиях возможно только при удельной поверхности 800 м²/кг; коэффициент эффективности в этом случае не превышает 1,1 [18].

На рис. 4 представлены результаты исследования влияния добавки ЦПР при эффективной концентрации, соотношении Ц:П 1:1,5 и удельной поверхности от 200 до 600 м²/кг на кинетику набора прочности образцов камня КШЩВ при твердении до одного года. Как видно,

эффект упрочнения КШЩВ в присутствии ЦПР сохраняется и при длительном твердении, и в возрасте одного года прочность образцов камня КШЩВ превышает прочность образцов без добавочного ШЩВ на 28–60% в зависимости от удельной поверхности добавки.

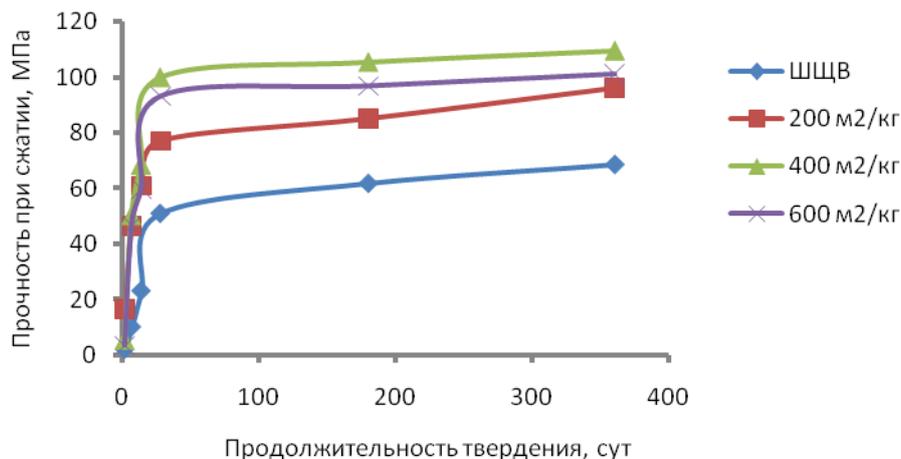


Рис. 4. Влияние удельной поверхности добавки молотого ЦПР на кинетику набора прочности при твердении до одного года (соотношение Ц:П 1:1,5, эффективные концентрации)

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали хорошую совместимость и эффективность использования в составе КШЩВ шлака и молотого ЦПР, что позволяет сделать вывод о возможности применения молотых отсеков дробления бетонного лома в производстве КШЩВ. В зависимости от удельной поверхности и соотношения Ц:П добавка ЦПР может использоваться для повышения прочности до 2 раз и замены шлака в количестве до 50% при удельной поверхности, не превышающей 400 м²/кг.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук (договор № 16.120.11.2925-МД от 01.02.2012).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bilek V. Slag alkaline concrete with mineral admixtures // Proc. of XIII International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, July 3–8, 2011. – Madrid, 2011. – P. 190.
2. Fischer C., Werge M. EU as a Recycling Society // ETC/SCP working paper 2/2009 [Электронный ресурс]: http://scp.eionet.europa.eu/publications/wp2009_2 (дата обращения: 02.09.2010).
3. Material waste in building industry: main causes and prevention / C. T. Formoso, L. Soibelman, C. De Cesare [et al.] // Journal of Construction Engineering and Management. – 2002. – Vol. 128, is. 4. – P. 316.
4. De Belle N., Robeyst N. Recycling of construction materials // Environment-conscious construction materials and systems: State of the art report of TC 192-ECM. – Bagnaux: RILEM Publications S.A.R.L., 2007. – Rep. 37. – 22 p.
5. Kibert C. J. Deconstruction as an essential component of sustainable construction // Proc. of the Second Southern African Conference on Sustainable Development in the Built Environment, Pretoria, August 20–24, 2000. – Pretoria, 2000. – P. 1–5.
6. McDonough W., Braungart M. Cradle to cradle: remaking the way we make things. – New York: North Point Press, 2002. – 208 p.
7. The Assessment of Clinker and Cement Regenerated from Completely Recyclable Concrete / M. De Schepper, L. Vernimmen, N. De Belie [et al.] // Proc. of XIII International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, July 3–8, 2011. – Madrid, 2011. – P. 67.
8. Mobius A., Muller A. Untersuchungen zur Nutzung von zement gebundenem Recycling material als Primar- und Sekundärbindemittel // Ibausil 14. International Baustofftagung, Weimar, September 20–23, 2000. – Weimar, 2000. – Bd. 2. – P. 0351–0360.

9. Fridrichova M., Gemrich J. Use of recycled concrete constituents as raw material components for producing Portland and belite cement clinker // *Cement International*. – 2006. – № 5. – P. 110–116.
10. Kojima Y., Yasue T., Arai Y. Hydrothermal synthesis of tobermorite from waste concrete // *Muki materia-ru*. – 1998. – № 5. – P. 306–313.
11. Краснов М. В. Эффективный неавтоклавный пенобетон с использованием отсевов дробления бетонного лома: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2009. – 23 с.
12. Assal H. H. Utilization of demolished concrete in building materials // *Silicat Ind.* – 2002. – № 9–10. – P. 115–120.
13. Janssen D. J., Vandenbossche J. M., Koubaa A. Optimierter Einsatz von feinerzkleinertem Recyclingbeton in Schlackenzement // *ZKG International*. – 2007. – Vol. 60, № 3. – P. 1–8.
14. А. с. 492500 СССР, МКИ³ C04B19/04. Вяжущее / Г. Т. Пужанов, А. П. Нелина. – № 2030274/29-33; заявл. 04.06.74; опубл. 25.11.75, Бюл. № 43.
15. Allahverdi A., Najafi Kani E. Synthesis and production of geopolymer cement from construction wastes // *Non-traditional cement & concrete: Proc. of 3rd International Symposium, Brno, June 10–12, 2008*. – Brno, 2008. – P. 35–42.
16. Mymrin V., Correa S. M. New construction material from concrete production and demolition wastes and lime production waste // *Construction and building materials*. – 2007. – Vol. 21, № 3. – P. 578–582.
17. Кривенко П. В. Синтез вяжущих с заданными свойствами в системе $Me_2O-MeO-Me_2O_3-SiO_2-H_2O$: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Киев, 1986. – 40 с.
18. Rakhimova N., Rakhimov R. Properties and structure formation of a stone of compositional slag alkaline bindings with siliceous mineral additives // *Proc. of XIII International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, July 3–8, 2011*. – Madrid, 2011. – P. 200.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛЛАСТОНИТОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ МЕТОДОМ ЗАКАЛКИ

М. Б. Седельникова (smb@tpu.ru), Н. В. Лисеенко, В. М. Погребенков, Томский политехнический университет

Ключевые слова: керамический пигмент, двухкальциевый силикат, цветовые характеристики, кристаллическая структура

Key words: ceramic pigment, dicalcium silicate, colour characteristics, crystalline structure

Получение керамических пигментов связано с высокотемпературным синтезом окрашенных жаростойких кристаллических веществ, таких как шпинели, гранаты, виллемит, циркон, корунд. Вхождение ионов-хромофоров в данные структуры обеспечивается диффузионными процессами при протекании твердофазных реакций в присутствии минерализаторов при температуре 1300–1400 °С. В случае использования в качестве исходных сырьевых материалов природных минералов либо отходов производства температура синтеза пигментов снижается на 200–300 °С, но при этом уменьшается количество ионов-хромофоров, встроившихся в синтезируемую структуру. Известно, что при повышенных температурах способность к изоморфному замещению в кристаллической структуре повышается [1]. При быстром охлаждении (закалке) обжигаемого материала можно зафиксировать высокотемпературное состояние структуры с большим количеством внедрившихся ионов-хромофоров.

В ходе исследований методом закалки получали волластонитовые пигменты с использованием природного волластонита и промышленного отхода – нефелинового шлама. Основным минералом нефелинового шлама, который в больших количествах хранится в отвалах и нуждается в переработке, является двухкальциевый силикат. Одно из решений проблемы утилизации нефелинового шлама заключается в получении широкого ряда декоративных материалов – керамических пигментов, ангобов, глазурей для крупнотоннажного производства изделий строительной и бытовой керамики. Составы перечисленных материалов следует разрабатывать с учетом химического состава основного компонента – нефелинового шлама, содержащего некоторое количество оксида железа Fe_2O_3 . Химический состав исходных сырьевых материалов представлен в табл. 1. Был использован волластонит Слюдянского