

УДК67.08:666.974.66

Д. С. КОВАЛЕНКО

ГОУ ЛНР «Луганский национальный аграрный университет»

РАСШИРЯЮЩАЯ ДОБАВКА СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ БЕТОНОВ

Аннотация. В данной статье представлен обзор существующих расширяющих добавок, изготавливаемых и используемых для получения бетонов с компенсированной усадкой. Описаны добавки оксидные, алюминатно-оксидные и сульфоалюминатные. Расписан механизм действия каждой из типов добавок. Детально рассмотрена сульфоалюминатная расширяющая добавка, описан механизм её действия в твердеющем бетоне. Приведен перечень материалов техногенного происхождения для алюминатного и сульфатного компонентов, а также активного минерального компонента, которые наиболее подойдут для создания добавок такого качественного типа в региональных условиях Донбасса.

Ключевые слова: усадка, расширяющие добавки, оксидный тип, алюминатно-оксидный тип, сульфоалюминатный тип, отработанной катализатор, шлаки металлургии, ценосферы, горелая шахтная порода.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Несмотря на совершенствование технологии изготовления цементных композитов, которое привело к получению более высококачественных бетонов, это не смогло избавить их от одного из главных недостатков – усадки [1, 2]. Проблеме усадочных деформаций и ее влиянию на свойства бетона посвящены многие теоретические и экспериментальные исследования как в нашем регионе, так и за рубежом [3, 4, 5]. Усадка совместно с низкой прочностью бетона на растяжение повышает деформативность, снижает долговечность железобетонных конструкций за счет появления в них трещин, особенно в поверхностном слое [6].

Традиционным способом снижения усадочных деформаций бетона является сокращение количества воды затворения вкупе с применением пластифицирующих добавок, уменьшением расхода вяжущего, подбором фракционного состава заполнителей.

Также эту проблему могут решать применением расширяющих или напрягающих цементов, понижением содержания песка в бетоне, использованием бетонов со сниженным цементным содержанием в растворе, применением разнообразных агентов и добавок, способных компенсировать усадку, а также внутренним и внешним уходом за твердеющим бетоном [7, 8].

И так как производство расширяющихся цементов в Донбасском регионе отсутствует, то наиболее перспективным вариантом в нынешней ситуации является создание расширяющих добавок. Однако, в частности, на Донбассе, как и во многих странах СНГ, в отличие от зарубежных стран, применение на практике расширяющих добавок при производстве конструкций из бетона пока не получило большого распространения, так как не имеется достаточного количества сведений о свойствах добавок и результатов их применения в бетонах, нет достаточной изученности расширяющих добавок с химическими добавками направленного действия, ограничена номенклатура этих добавок и нет в наличии данных о долговечности бетонов на их основе [6].

Разработка и применение расширяющих добавок позволит получать бетоны с повышенными эксплуатационными характеристиками, а именно цементные бетоны с компенсированной усадкой.

Получение расширяющих добавок на минеральной основе с использованием различных отходов промышленности также позволит способствовать улучшению экологической обстановке в регионе.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

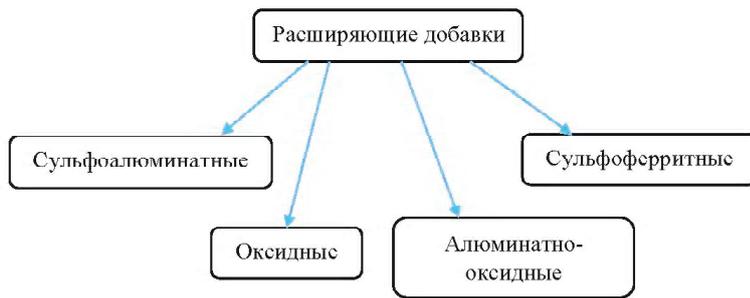


Рисунок 1 – Типы расширяющих добавок по качественному составу.

Добавки оксидной группы получают в результате смешивания материалов с повышенным содержанием CaO или MgO (например, смеси с известняком и обожженным доломитом или готовая минеральная добавка «Сигб»). Непосредственно расширение происходит вследствие гидратации $\text{CaO}_{\text{св}}$ или $\text{MgO}_{\text{свс}}$ последующим образованием гидроокисей. Так, иракский исследователь К. Маршди в своей работе [9] получил расширяющую оксидную добавку путем обжига доломитизированного известняка.

Главными компонентами алюминатно-оксидной добавки являются алюминийсодержащий материал с повышенным содержанием Al_2O_3 , сульфатосодержащий компонент и свободный оксид кальция $\text{CaO}_{\text{св}}$. В этом типе добавки расширение происходит как за счет образования гидросульфалюмината кальция (ГСАК), также называемого этtringитом, так и за счет гидрооксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (по аналогии с оксидной группой).

Получение расширяющих добавок данной группы отражены во многих работах и патентах японских исследователей. В одном из патентов [10] авторы готовят добавку обжигом смеси из глины, извести и боксита; в другом [11] из смеси сульфата, извести и глины; в еще одном патенте [12] описывается технология, при которой расширяющая добавка получается плавлением сырьевой смеси белого боксита, ангидрита и извести; а в [13] предлагается технология совместного измельчения отдельно приготовленных алюминатов кальция, $\text{CaO}_{\text{св}}$ и CaSO_4 .

В своей работе М. Ю. Титов [6] испытал комплексную добавку из циклонной пыли керамзитового производства в качестве алюминатного компонента, гипсовый камень в качестве сульфатного и дополнительным активатором выступил обожженный доломит. Но по результатам экспериментов автор не рекомендует использовать такую добавку в качестве базовой из-за нестабильности состава сырьевых материалов.

В качестве сульфоалюминатной расширяющей добавки обычно выступает смесь из алюминатного и сульфатного компонента, а также активатора, т. е. дополнительного материала, используемого для активизации добавки. В этом типе добавки расширение осуществляется при взаимодействии алюминатных и сульфатсодержащих фаз с образованием игольчатых кристаллов этtringита.

В качестве алюминатных компонентов могут применяться материалы, содержащие C_3A , CA_2 , C_{12}A_7 , $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ и т. д., а в качестве сульфатсодержащих – гипс, ангидрит и пр.

Сульфоалюминатная добавка является широко распространенной и подробно изученной. И в большинстве зарубежных научных трудах и патентах описывается получение данной добавки путем высокотемпературного обжига специально подготовленных материалов [14, 15].

Следует отметить, что добавки, которые получают путем обжига, по технологии их производства являются довольно сложными и недешевыми процессами. Хотя при этом они получают более стабильные химические и минералогические составы в сравнении с добавками, которые получают более простыми способами [6].

Целью данной статьи является обзор и установление наиболее подходящего техногенного сырья для оптимального варианта расширяющей добавки в региональных условиях Донбасса.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

В региональных особенностях Донбасса целесообразно получать расширяющие добавки сульфоалюминатного типа на основе промышленных отходов, которых на этой территории накопилось в

Анализируя данные, представленные в отечественной и зарубежной литературе, расширяющие добавки можно разделить условно на 4 типа, представленных на рис. 1.

Расширяющие добавки всех типов можно получать как спеканием сырьевой массы в камерных, туннельных и вращающихся печах, а также плавлением в доменных или электрических печах, так и с помощью механического помола готовых продуктов (в частности, отходов различных производств) [6].

огромном количестве. На рис. 2 показаны компоненты и местные промышленные отходы, которые в перспективе можно вовлекать в данную добавку.

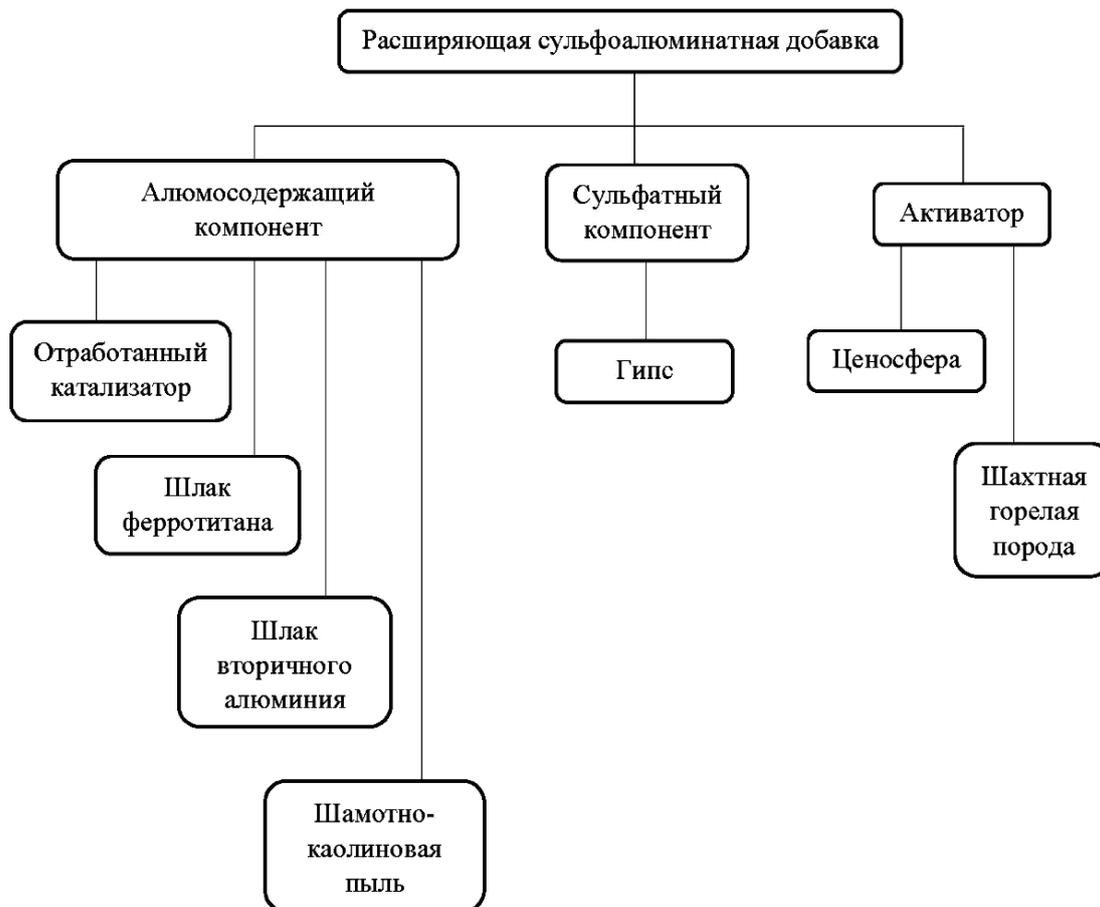


Рисунок 2 – Компоненты и местные сырьевые материалы для расширяющей сульфоалюминатной добавки.

Отработанные катализаторы К-905 Д2 и ГИАП 3-6 являются отходами химической промышленности, в частности ЧАО «Северодонецкое объединение Азот». Данные катализаторы используются при конверсии углеводородного сырья и после окончания срока эксплуатации направляются на утилизацию или переработку.

В статьях Ворожбиана и пр. [16, 17] отработанные катализаторы представлены в качестве высокоглиноземистого компонента (содержание Al_2O_3 до 90 %) при изготовлении глиноземистого цемента. И именно благодаря высокому содержанию окиси алюминия данный отход перспективно применять в качестве алюмосодержащего компонента.

Еще одним высокоалюминатным техногенным продуктом являются шлаки ферротитана, являющиеся отходами алюмотермического производства ферросплавов. Так, например, ООО «Мета-Д» (г. Днепродзержинск, Днепропетровская область) реализует данные шлаки, которые могут вмещать до 80 % оксида алюминия. Шлаки ферротитана по минералогическому составу представляют собой смесь низкоосновных алюминатов кальция, как правило диалюминатов кальция, которые при взаимодействии с гипсом образуют гидросульфоалюминат кальция, но с меньшей скоростью [18].

Также в качестве алюминатного компонента можно добавлять отход производства цветных металлов – шлак вторичного алюминия, который образуется в результате вторичной переплавки алюминиевого лома и может содержать до 66...81 % Al_2O_3 . Например, данный тип шлаков производится в ООО «Матекко» (г. Днепропетровск).

Шамотно-каолиновую пыль с содержанием оксида алюминия до 40 %, являющуюся промышленным отходом, также можно рассматривать как вариант алюминийсодержащего компонента. Данный отход чаще всего собирается с электрофильтров вращающихся печей при обжиге шамота. В

Донецком регионе на трех предприятиях по производству огнеупоров встречается шамотно-каолиновая пыль, а именно ЧАО «Великоанадольский огнеупорный комбинат» (пгт. Владимировка), ПАО «Красногоровский огнеупорный завод» (г. Красногоровка) и ОАО «Кондратовский огнеупорный завод» (г. Алексеево-Дружковка).

Традиционно в качестве сульфатного компонента применяется двухводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, считающийся наиболее стабильным сульфатсодержащим продуктом. Гипс находится в достаточном количестве в Донбассе.

Механизм расширения добавки в цементах и бетонах состоит в следующем: в цементном тесте наблюдаются образования кристаллов игольчатой формы гидросульфатоалюмината кальция ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$), увеличивающегося в объеме при взаимодействии двухводного гипса с гидроалюминатами кальция как алюминатного компонента, так и гидратирующего цемента.

Помимо сульфатного и алюминатного компонентов для подобных добавок также предусматривают дополнительные активаторы, которые могут обеспечивать интенсификацию процессов структурообразования.

В качестве активатора из местного сырья наиболее подходящими являются алюмосиликатные полые микросферы или шахтные горелые породы как вещества, имеющие в своем составе не менее 18 % оксида алюминия.

Алюмосиликатные полые микросферы, имеющие также название ценосферы, являются побочным продуктом пылеугольного сжигания твердого топлива, как результат специфической грануляции расплава минеральной части углей на ТЭС [19]. Ценосферы выделяют из сухой золы-уноса и золошлаковых смесей, которые поступают на золоотвалы ТЭС. Микросферы из близлежащих теплоэлектростанций имеют в своем химическом составе не менее 55 % SiO_2 и не менее 27 % Al_2O_3 .

Также высоким содержанием окиси алюминия характеризуются горелые породы шахтных терриконов, которые являются продуктом самообжига пустых пород, извлеченных на поверхность вместе с углем [20]. Горелая порода – одна из самых распространенных среди техногенного сырья Донбасса. Но при этом выделяется как наименее освоенный источник минерального сырья вследствие различия химического состава каждого отдельного террикона, даже на уровне региона. Добавление горелых пород как активной минеральной добавки возможно благодаря их пуццолановой активности, которая в свою очередь обусловлена наличием активных алюминатных ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), кремнеземистых (SiO_2) и железистых компонентов (Fe_2O_3) [21].

ВЫВОДЫ

Разработка расширяющих добавок сульфатоалюминатного типа на основе местного техногенного сырья является перспективным направлением в условиях Донбасса. Во-первых, это позволит создавать цементные бетоны повышенного качества, а именно с компенсированной усадкой. Во-вторых, добавление промышленных отходов в добавку улучшит экологическую ситуацию в регионе. И в-третьих, вовлечение расширяющих добавок из местного сырья экономически выгоднее в сравнении с применением дорогостоящих зарубежных добавок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлова И. П. Свойства цементных систем, модифицированных расширяющимися добавками сульфатоалюминатного и сульфатоалюминатного типа [Текст] / И. П. Павлова, К. Беломесова // Инновации в бетоноведении, строительном производстве и подготовке инженерных кадров: сборник статей по материалам Международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения И. Н. Ахвердова и С. С. Атаева, Минск, 9–10 июня 2016 г. : в 2 ч. – Ч. 1 / Белорусский национальный технический университет ; редкол.: Э. И. Батяновский, В. В. Бабицкий. – Минск, 2016. – С. 153–158.
2. Блищик, Н. П. Особенности и технические проблемы новых видов конструктивных бетонов [Текст] / Н. П. Блищик // Строительная наука и техника. Научно-технический журнал. – 2005 – № 1. – С. 55–64.
3. Десов, А. Е. Некоторые вопросы структуры, прочности и деформаций бетонов [Текст] / А. Е. Десов // Структура, прочность и деформации бетона. – М. : Стройиздат, 1976. – С. 65–72.
4. Шейкин, А. Е. Структура и свойства цементных бетонов [Текст] / А. Е. Шейкин, Ю. В. Чеховский, М. И. Бруссер. – М., 1979. – 123 с.
5. Цицосани, З. Н. Усадка и ползучесть бетона [Текст] / З. Н. Цицосани / Акад. наук Груз. ССР. Ин-т строит. механики и сейсмостойкости. – Тбилиси : Изд-во Акад. наук Груз. ССР, 1963. – 174 с.
6. Титов, М. Ю. Бетоны с компенсированной усадкой на расширяющих добавках [Текст] : дис. канд. техн. наук : 05.23.05 / М. Ю. Титов. – Москва, 2012. – 189 с.

7. Титов, М. Ю. Бетоны с повышенной прочностью на основе расширяющих добавок [Текст] / М. Ю. Титов // Строительные материалы. – 2012. – № 2. – С. 84–87.
8. Коваленко, Д. С. Перспективы создания экономичных бетонов с пониженной усадкой на основе отходов промышленности [Текст] / Д. С. Коваленко // Международный научно-практический журнал «Интеграция наук». – 2017. – Вып. № 3(7). – С. 65–70.
9. Маршди К. Модифицированный дорожный цементный бетон в условиях жаркого климата [Текст] : дис. канд. техн. наук : 05.23.05 / Маршди Косай Сахиб Ради – Харьков, 2015. – 179 с.
10. Patent 4452637 Japan, C04b 7/35. Expansive cement additive and cementitious material added therewith [Text] / Yuichi Suzukawa, Waichi Kobayashi, Shigeo Okabayashi, Hidefumi Ichinose ; original assignee Ube Industries Ltd. – №457,683 ; filed 13.01.1983 ; published 05.06.1984. – 5 p.
11. Patent 3801339 Japan, C04b 13/22. Expansive additive for lime cement and process for the preparation of the same [Text] / Hirokatsu Ogura, Tatsuo Takizawa, Yoshizo Ono, Yukuo Taketsume ; original assignee Denka Co Ltd. – №169,811 ; filed 06.08.1971 ; published 02.04.1974. – 5 p.
12. Patent 3510326 Japan, C04b 7/04, 7/32. Expansive cement and method of production of such cement [Text] / Minoru Miki ; original assignee Minoru Miki. – № 602,356 ; filed 06.12.1966 ; published 05.05.1970. – 8 p.
13. Patent 3666515 Japan, C04b. Process for the production of cement expansive additives [Text] / Kozi Nakagawa ; original assignee Denka Co Ltd. №46,363 ; filed 15.06.1970 ; published 30.05.1972. – 5 p.
14. Kawano. T. Product based on CaO as expansive agent [Текст] / Т. Kawano // Gypsum – S – Lime. – 1972. – № 121. – P. 11–16.
15. Ворожбян, Р. М. К вопросу об использовании отходов водоочистки в производстве глиноземистого цемента [Текст] / Р. М. Ворожбян, Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская // Вестник НТУ «ХПИ». – 2011. – № 27. – Вып. Химия, химическая технология и экология. – Харьков : НТУ «ХПИ». – С. 164–173.
16. Ворожбян Р. М. Разработка ресурсо-энергосберегающих составов вяжущих с использованием отходов химической промышленности [Текст] / Р. М. Ворожбян, Г. Н. Шабанова // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. – 2013. – Випуск 26. – С. 436–441.
17. Специальные цементы [Текст] / Т. В. Кузнецова, М. М. Сычев, А. П. Осокин и др. – СПб. : Стройиздат, 1997. – 315 с.
18. Компоненты золишлаков ТЭЦ [Текст] / Л. Я. Кизильштейн, И. В. Дубов, А. Л. Шпицглюз, С. Г. Парада. – М. : Энергоатомиздат, 1995. – 176 с.
19. Гамалий, Е. А. Горелые породы как активная минеральная добавка в бетон [Текст] / Е. А. Гамалий // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2008. – № 7(25). – С. 22–27.
20. Книгина, Г. И. Строительные материалы из горелых пород [Текст] / Г. И. Книгина. – М. : Стройиздат, 1966. – 207 с.

Получено 05.04.2018

Д. С. КОВАЛЕНКО
РОЗШИРЮВАЛЬНА ДОБАВКА СУЛЬФОАЛЮМІНАТНОГО ТИПУ НА
ОСНОВІ ВІДХОДІВ ПРОМИСЛОВОСТІ ДЛЯ БЕТОНІВ
ДОУ ЛНР «Луганський національний аграрний університет»

Анотація. У даній статті представлено огляд існуючих розширювальних добавок, що виготовляються та використовуються для отримання бетонів з компенсованою усадкою. Описані добавки оксидні, алюмінатно-оксидні і сульфоалюмінатні. Розписано механізм дії кожної з типів добавок. Детально розглянута сульфоалюмінатна розширювальна добавка, описано механізм її дії у твердкому бетоні. Наведено перелік матеріалів техногенного походження для алюмінатного та сульфатного компонентів, а також активного мінерального компонента, які найбільш підійдуть для створення добавок такого якісного типу в регіональних умовах Донбасу.

Ключові слова: усадка, розширювальні добавки, оксидний тип, алюмінатно-оксидний тип, сульфоалюмінатний тип, відпрацьований каталізатор, шлаки металургії, ценосфери, горіла шахтна порода.

DENIS KOVALENKO
SULFOALUMINATE TYPE EXPANSION AGENT BASED ON INDUSTRIAL
WASTES FOR CONCRETES
SEI LPR «Lugansk National Agrarian University»

Abstract. This article provides an overview of the existing expansion additives that are manufactured and used to produce concrete with compensated shrinkage. Oxide, aluminate-oxide and sulphoaluminate

additives are described. The mechanism of action of each type of additives is outlined. The sulphoaluminate expanding additive is considered in detail, the mechanism of its action in hardening concrete is described. The list of materials of technogenic origin for aluminate and sulphate components, as well as an active mineral component, are most suitable for creating additives of this quality in the regional conditions of the Donbas.

Key words: shrinkage, expanding additives, oxide type, aluminate-oxide type, sulfoaluminate type, spent catalyst, slags of metallurgy, cenospheres, burnt rocks of mine waste banks.

Коваленко Денис Сергеевич – аспирант кафедры архитектуры и строительных конструкций ГОУ ЛНР «Луганский национальный аграрный университет». Научные интересы: исследование техногенных сырьевых материалов в комплексе с современными модификаторами бетонов с целью повышения их эксплуатационных свойств и долговечности.

Коваленко Денис Сергійович – аспірант кафедри архітектури та будівельних конструкцій ДООУ ЛНР «Луганський національний аграрний університет». Наукові інтереси: дослідження техногенних сировинних матеріалів у комплексі з сучасними модифікаторами бетонів з метою підвищення їх експлуатаційних властивостей і довговічності.

Kovalenko Denis – Post-graduate student, Architecture and Building Constructions Department, SEI LPR «Lugansk National Agrarian University». Scientific interests: research of technogenic raw materials in combination with modern concrete modifiers to increase their operational properties and durability.