

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-7-88-97

*Фомина И.В., Капустин Ф.Л.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

*E-mail: irina.fomina@urfu.ru

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА ГИДРАТАЦИЮ И ТВЕРДЕНИЕ ЗОЛОЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛОВЛАЖНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ

Аннотация. Исследовано влияние минеральных добавок, вводимых в количестве 20 % взамен части золы-уноса, на состав продуктов гидратации и твердение золоцементного камня после тепловлажностной обработки. Наибольший прирост прочности на сжатие золоцементного камня обеспечивает применение молотого шлака доменного гранулированного и отсева дробления горнблэндита, введение которых увеличивает ее в 2 раза по сравнению с бездобавочным камнем. Дифференциально-термическим анализом золоцементного камня установлено, что в присутствии доменного шлака основность низкоосновных гидросиликатов кальция состава $CSH(V)$ снижается, а их количество увеличивается в результате связывания портландита с активными компонентами добавки и алюмосиликатным стеклом золы-уноса. Повышенное содержание низкоосновных гидросиликатов кальция способствует увеличению прочности на сжатие золоцементного камня. Добавка отсева дробления горнблэндита не изменяет состав гидратных новообразований, а увеличение его прочности обусловлено высокими плотностью и прочностью частиц горной породы. Введение медеплавильного шлака взамен части золы не способствует увеличению содержания гидратных новообразований в золоцементном камне, так как его компоненты не взаимодействуют с продуктами гидратации портландцемента, а отсутствие гидравлической активности обусловлено низким содержанием в нем оксидов кальция и алюминия, присутствием в значительном количестве химически инертных фаялита и стеклофазы. Полученные экспериментальные результаты позволяют оценить эффективность влияния некоторых минеральных добавок на прочность золоцементного камня с целью увеличения объемов и рационального использования золы-уноса тепловых электростанций в составе композиционных материалов, при производстве искусственных пористых заполнителей, например, безобжигового зольного гравия.

Ключевые слова: зола-уноса, минеральная добавка, золоцементный камень, гидратация, прочность.

Введение. Необходимость в разработке и внедрении строительных композитов на основе комплексного использования отходов промышленности обусловлена ухудшением экологической обстановки во многих регионах России, связанных с образованием и складированием в отвалах значительных объемов техногенных продуктов, а также значительным ростом цен на многие строительные материалы и изделия, в частности, цементы и природные заполнители бетонов и растворов. Более активное применение техногенных отходов позволяет расширить минерально-сырьевую базу строительной индустрии. В современных условиях строительства для снижения расхода цемента, модифицирования и улучшения структуры бетонов и растворов в качестве добавок используются следующие виды техногенных отходов:

– основные доменные гранулированные шлаки и высококальциевые золы-уноса – обладают способностью к самостоятельному твердению [1–3];

– кислые доменные шлаки и золы – взаимодействуют с портландитом, образующимся при

гидратации цемента, повышая прочность и коррозионную стойкость строительных композитов [4–6];

– отсева дробления горных пород – не вступают в химические реакции с продуктами гидратации цемента при нормальной температуре твердения, но улучшают структуру бетона и раствора [7, 8].

Наполнение составов цементов тонкодисперсными минеральными материалами с одновременным повышением их физико-механических свойств является одним из перспективных направлений уменьшения себестоимости цементов. В последние годы подходы к разработке составов цементов стали пересматриваться и изменяться.

В строительной индустрии накоплен значительный опыт по применению золошлаковых отходов теплоэнергетики и металлургических шлаков качестве минеральной добавки в производстве портландцемента и бетона; и как основного сырьевого компонента при изготовлении композиционных материалов, таких как, автоклавный газозолобетон, безобжиговый зольный гравий,

зольный силикатный кирпич и других изделий с содержанием золы более 50 %. Стандарт ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия» допускает использование золы-уноса в составе различных типов цемента как в качестве основного компонента минеральной добавки в количестве от 6 до 35 %, так и вспомогательного компонента – до 5 %. Например, в состав портландцемента с минеральной добавкой ЦЕМ II допускается вводить до 20 % золы-уноса, пуццоланового цемента – от 21 до 35 %, а в расширяющемся цементе, в котором количество портландцемента составляет до 55 %, известь и сиштоф – до 18 %, а зола-уноса – до 27 %.

При переработке горных пород в нерудные строительные материалы и обогащении железорудного сырья образуются попутные продукты в виде отсевов их дробления и дисперсных хвостов обогащения. Основная их масса складывается на складах готовой продукции предприятий или вывозится в отвалы, в карьеры, что препятствует развитию горных работ. Применение данных отходов в качестве минеральной добавки или наполнителя в составе многокомпонентных цементов обусловлено их химическим и минералогическим составами, физико-механическими свойствами. Существенным недостатком отсевов дробления является высокое содержание в них пылевидной фракции, что увеличивает расход цемента в бетонах и строительных растворах. Из-за низкой стоимости и высоких транспортных расходов отсева дробления горных пород в основном рассматриваются как местное сырье. Однако, их применение в качестве минеральной добавки может существенно улучшить прочностные характеристики строительных композиционных материалов. В научно-технической литературе основное внимание уделяется использованию высокопрочных горных пород (диабаз, габбро, порфирит, кварцевый песок, гранит, гранодиорит), способствующих увеличению прочности цементного камня [7–10].

Анализ научно-технической литературы показал, что строительные зольные композиты, содержащие до 20 % портландцемента, недостаточно изучены. В то же время, как правило, высокое количество золы в золоцементном камне (ЗЦК) не только замедляет гидратацию и твердение цемента, но и снижает физико-механические свойства изделий на его основе. Поэтому для ускорения твердения в состав ЗЦК вводят химические добавки. Для улучшения его свойств целесообразно рассмотреть возможность дополнительного введения минеральных добавок, исследовать влияние их вида на гидратацию и твердение ЗЦК.

Целью работы является исследование влияния добавки металлургических шлаков и отсева дробления горной породы горнблендита на состав и свойства ЗЦК.

Для достижения поставленной цели в исследовании необходимо было решить следующие задачи:

- определить химико-минеральный состав использованных в работе материалов;
- установить влияние вида минеральных техногенных добавок на прочность ЗЦК после пропаривания;
- определить состав гидратных новообразований в ЗЦК, содержащем разные минеральные добавки.

Материалы и методы. Химический состав использованных в работе материалов определяли по ГОСТ 5382-2019 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа»; гидравлическую активность минеральных добавок оценивали по коэффициенту качества. Чем выше значение коэффициента качества, тем гидравлически активнее доменный и электротермофосфорный гранулированные шлаки. Коэффициент качества исследуемых минеральных добавок рассчитывали с учетом их химического состава по формуле:

$$K = \frac{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2}, \quad (1)$$

где CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂ – содержание оксидов кальция, кремния, алюминия, марганца и титана, мас. %.

Золоцементную смесь готовили смешиванием в лабораторном смесителе 60 % золы-уноса, 20 % портландцемента и 20 % минеральной добавки. Для ускорения твердения в золоцементную смесь вместе с водой затворения вводили сульфат натрия в количестве 2 % от массы цемента.

Для исследования влияния вида минеральной добавки на физико-механические свойства ЗЦК и продукты гидратации из теста были изготовлены образцы-кубы размерами 2×2×2 см, которые пропаривали по режиму: 3 ч – подъем температуры, 6 ч – изотермическая выдержка при 85 °С, 3 ч – охлаждение. Затвердевшие образцы ЗЦК испытывали на прочность на сжатие и, затем, из них готовили пробы для определения состава продуктов гидратации.

Минеральный состав сырьевых материалов и продуктов твердения ЗЦК определяли рентгенофазовым и дифференциально-термическим анализами. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре XRD 7000 Maxima Shimadzu (Япония) при CuK α излучении в диапазоне углов

рассеяния 2θ от 10 до 70°. Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием базы данных PDF-4. Дифференциально-термические и термогравиметрические исследования проб золоцементного камня выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449F фирмы «Netzsch GmbH» (Германия) в интервале температуры 20-1200 °С со скоростью нагрева образцов 10 °С/мин.

Состав и свойства сырьевых материалов.

В исследовании использовали золу-уноса Рефтинской ГРЭС (АО «Кузбассэнерго», Свердловская область, п. Рефтинский) ТУ 5717-004-79935691-2009, образующейся при сжигании каменного угля Экибастузского бассейна (Республика Казахстан), портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия» производства ООО «СЛК

Цемент» (Свердловская область, г. Сухой Лог), в качестве минеральной добавки применяли шлак молотый доменный гранулированный ООО «Мечел-Материалы» ТУ 0799-001-99126491-2013, шлак медеплавильный гранулированный ПАО «Среднеуральский медеплавильный завод» ТУ 48-0328-27-97 и отсева дробления горнблендита, образующийся при получении щебня на ОАО «Первоуральское рудоуправление».

Определены химический состав, плотность и удельная поверхность золы-уноса Рефтинской ГРЭС (таблица 1). Установлено, что по химическому составу зола является кислой, состоит в основном из сферических частиц (рис.1), ее минеральный состав представлен в основном стеклофазой, муллитом и кварцем, исследованная проба золы удовлетворяет требованиям технических условий ТУ 5717-004-79935691-2009.

Таблица 1

Состав и свойства золы-уноса Рефтинской ГРЭС

Наименования показателей, единица измерения	Фактические значения	Требования ТУ 5717-004-79935691-2009
Потеря массы при прокаливании, мас. %	1,68	Не более 5,00
Содержание оксида кальция, мас. %	1,33	Не более 10,00
Содержание оксида магния, мас. %	2,32	Не более 5,00
Содержание сернистых и сернокислых соединений в пересчете на SO ₃ , мас. %	0,14	Не более 5,00
Содержание оксида натрия, мас. %	0,41	Не более 1,5
Содержание оксида калия, мас. %	0,53	Не более 1,5
Удельная поверхность, м ² /кг	355	Не менее 150
Истинная плотность, кг/м ³	2220	-
Насыпная плотность, кг/м ³	785	-

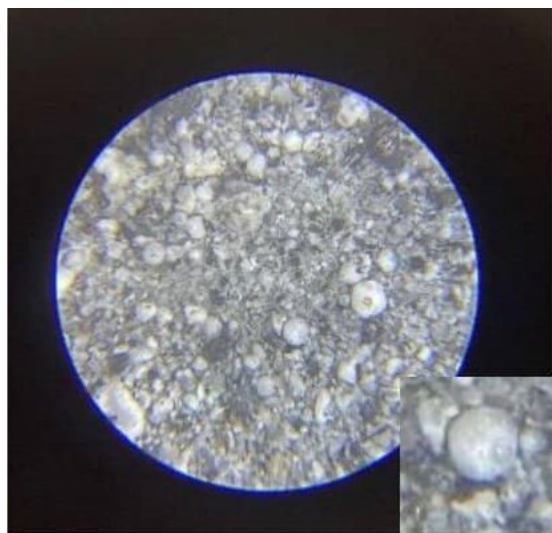


Рис. 1. Внешний вид частиц золы-уноса Рефтинской ГРЭС: увеличение x100

Выбор гранулированных шлаков черной и цветной металлургии и отсева дробления горнблендита для использования в качестве минеральной добавки в составе золоцементной смеси

был обусловлен улучшением физико-механических свойств портландцемента и извести при их введении [9-12]. Горная порода горнблендит по своим характеристикам имеет высокую прочность на сжатие до 120 МПа, морозостойкость F300, а химический состав представлен оксидами кремния, железа, алюминия и кальция. Главным порообразующим минералом горнблендитов является роговая обманка [5]. Исходя из физико-механических свойств горной породы горнблендита, представляется возможным рассмотреть использование отсева дробления горной породы в качестве минеральной добавки.

В таблице 2 представлен химический состав техногенных отходов, использованных в работе в качестве минеральной добавки. Химический состав доменного шлака представлен в основном оксидами кремния, кальция и алюминия; отсева дробления горнблендита – оксидами кремния, железа, алюминия и кальция; медеплавильного шлака – оксидами кремния, железа и алюминия.

Таблица 2

Химический состав минеральных добавок

Минеральная добавка	$\Delta m_{\text{прк}}$, мас. %	Содержание оксидов, мас. %											Коэффициент качества добавки
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Пр.	
Шлак доменный гранулированный	0,34	37,88	12,90	0,56	0,46	–	9,14	35,36	0,01	0,87	0,80	2,02	1,49
Отсев дробления горнблэндита	3,03	40,92	15,98	1,14	14,42	–	10,83	11,52	1,84	0,31	сл.	0,51	0,94
Шлак медеплавильный гранулированный	1,13	35,80	7,78	0,26	10,01	35,76	1,09	0,97	0,83	0,82	2,50	4,18	0,27

Примечание: $\Delta m_{\text{прк}}$ – потери массы при прокаливании, мас. %

Согласно ГОСТ 3476-2019 «Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов» доменные и электротермофосфорные гранулированные шлаки для использования в составе цементов в зависимости от их химического состава и коэффициента качества разделяют на три сорта 1, 2 и 3 (соответственно коэффициент качества – не менее 1,65, 1,45 и 1,20). Показано, что значение коэффициента качества для исследованных минеральных добавок увеличивается в ряду шлак медеплавильный ($K=0,27$) → отсев дробления горнблэндита (0,94) → шлак доменный (1,49), тем самым характеризуя повышение их гидравлической активности.

Установлено, что шлак доменный гранулированный представлен в основном стекловидной фазой, которая с учетом его химического состава имеет мелилитовый состав, а также минералами окерманит и шпинель. Отсев дробления горнблэндита содержит роговую обманку, шамозит и анортит, а шлак медеплавильный гранулированный, кроме стекла, представлен фаялитом и магнетитом.

Результаты исследования. Состав и физико-механические свойства ЗЦК после теп-

ловлажностной обработки представлены в таблице 3. Установлено, что вид вводимой минеральной добавки влияет на водопотребность золоцементного теста, плотность и прочность ЗЦК. При введении доменного или медеплавильного шлака расход воды снижается на 15 %, отсева дробления горнблэндита – 21 %. Наибольшую плотность по сравнению с бездобавочным составом имеет ЗЦК, содержащий шлак доменный, наименьшую – при введении медеплавильного шлака. Добавка шлака доменного в количестве 20 % повышает плотность камня до 1843 кг/м³, а при введении такого же количества шлака медеплавильного она составляет 1682 кг/м³. Показано, что прочность на сжатие ЗЦК возрастает с увеличением как плотности камня, так и значения коэффициента качества добавки. Так, добавка доменного шлака, имеющего K , равный 1,49, увеличивает прочность камня в 2,7 раза, отсева дробления горнблэндита с $K=0,94$ – в 2,05 раза, шлака медеплавильного ($K=0,27$) – только на 47,7 %. Таким образом, наибольшую прочность на сжатие имеет ЗЦК, содержащий в качестве минеральной добавки шлак доменный гранулированный или отсев дробления горнблэндита.

Таблица 3

Влияние вида минеральных добавок на плотность и прочность золоцементного камня

№ п/п	Минеральная добавка	Водотвердое отношение	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности на сжатие, МПа
1	Без добавки	0,46	1522	4,4
2	Шлак доменный гранулированный	0,38	1843	11,9
3	Отсев дробления горнблэндита	0,40	1687	9,0
4	Шлак медеплавильный гранулированный	0,38	1682	6,5

С целью установления причин, вызывающих повышение прочности ЗЦК при введении исследуемых минеральных добавок, с помощью дифференциально-термического анализа был определен состав его гидратных новообразований, результаты которого представлены на рисунке 2. Показано, что эндотермический эффект с максимумом при температуре 118,7 °С, расположен-

ный на термограмме ЗЦК из золы-уноса и портландцемента, обусловлен удалением гидратной воды из гидросульфатоалюминатов кальция, а последующий эндоэффект при 170 °С связан с частичным обезвоживанием тоберморитового геля и дегидратацией гидросиликата кальция состава CSH(B) (рис. 2, а). По сравнению с цементным камнем дегидратация гидросульфатоалюмината

кальция в ЗЦК происходит при более низкой температуре, а разложение тоберморитового геля смещается в высокотемпературную область, что может быть обусловлено образованием в его растворе низкоосновного гидросиликата кальция состава CSH(B) в результате связывания Ca(OH)₂, выделяющегося при гидролизе C₃S, с алюмосиликатным стеклом золы [13]. Согласно работе

[14] гидросиликаты состава CSH(B) представлены закристаллизованными тоберморитоподобными гидросиликатами кальция с отношением CaO/SiO₂ менее 1,5 и переменным количеством воды, характеризующиеся ступенчатой дегидратацией в области температур от 100 до 790 °C и наличием экзотермического эффекта при 800–900 °C, свидетельствующего об образовании продукта их обезвоживания волластонита.

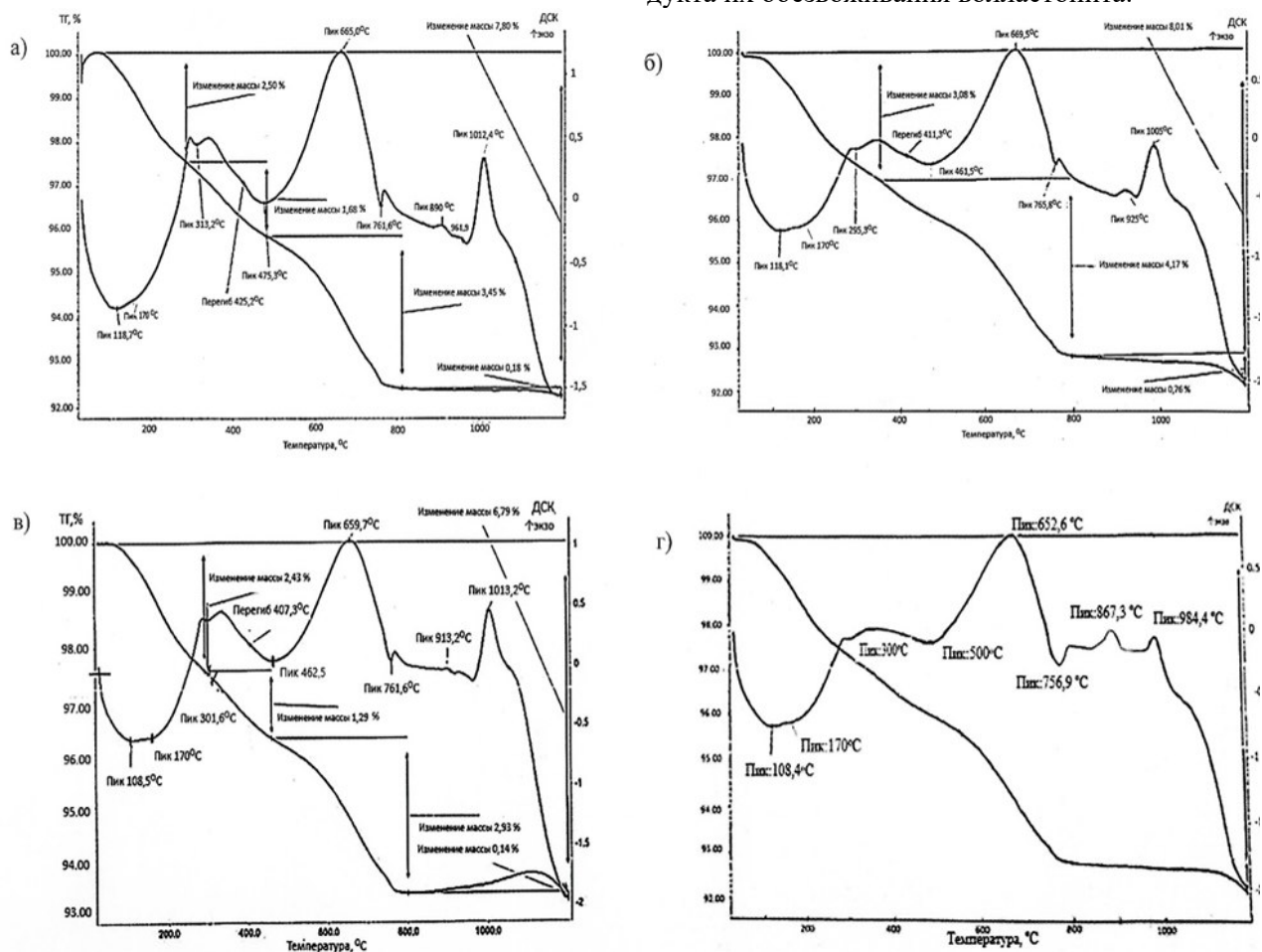


Рис. 2. Результаты дифференциально-термического анализа ЗЦК после тепловлажностной обработки, содержащего минеральные добавки:
 а – без добавки; б – отсев дробления горнблендита; в – шлак медеплавильный гранулированный;
 г – шлак доменный гранулированный

Незначительный эндоэффект на дериватограмме ЗЦК с максимумом при 313,2 °C характеризует дальнейшее обезвоживание тоберморитового геля. Так в процессе дегидратации в данной температурной области может удалиться до 1,5 молекулы воды [13, 15]. Дальнейшее увеличение температуры термообработки сопровождается появлением незначительного экзоэффекта при 425,2 °C, обусловленного окислением магнетита до гематита, содержащимся в золе. Эндотермический эффект при температуре 475,3 °C указывает на дегидратацию портландита, а значительный экзоэффект с максимумом при 665 °C связан с выгоранием коксовых остатков золы. Эндоэф-

фект при температуре 761,6 °C указывает на завершающий этап ступенчатой дегидратации высокоосновного гидросиликата кальция тоберморита, которая завершается кристаллизацией продукта его обезвоживания двухкальциевого силиката, что подтверждается небольшим экзоэффектом с максимумом при температуре 961,9 °C. Экзотермический эффект при 890 °C связан с кристаллизацией волластонита – продукта обезвоживания низкоосновного гидросиликата кальция состава CSH(B). Последующее увеличение температуры ЗЦК способствует взаимодействию аморфных оксидов CaO, SiO₂ и Al₂O₃, являющихся продуктами разложения гидросульфалоно-

минатов и гидросиликатов кальция, с образованием анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, что подтверждается значительным экзоэффектом с максимумом при $1012,4^\circ\text{C}$ [16]. Таким образом, установлено, что твердение ЗЦК при тепловлажностной обработки, содержащего золу-уноса Рефтинской ГРЭС и портландцемент, сопровождается образованием этtringита, тоберморитового геля, портландита и тоберморита, а также низкоосновного гидросиликата кальция состава CSH(B) , который образуется в результате взаимодействия алюмосиликатного стекла и кварца золы с портландитом.

Исследования показали, что при введении минеральных добавок состав продуктов гидратации ЗЦК в основном не меняется, но отличается в сторону снижения его основности и увеличения количества низкоосновных гидросиликатов кальция. Так на дериватограмме ЗЦК с добавкой отсева дробления горнблендита в области температуры от 100 до 760°C присутствуют тепловые эффекты, близкие к бездобавочному ЗЦК, и обнаружены новые эндоэффекты при более высокой температуре (рис. 2, б). В температурной области 800 – 1000°C на дифференциальной кривой присутствует один экзотермический эффект с максимумом при температуре 925°C , подтверждающий кристаллизацию волластонита – продукта обезвоживания низкоосновного гидросиликата кальция CSH(B) , тогда как в бездобавочном ЗЦК наблюдаются два экзоэффекта при $890,0$ и $961,9^\circ\text{C}$. При введении отсева дробления горнблендита исчезновение в ЗЦК экзоэффекта с максимумом при 890°C , связанного с разложением высокоосновного гидросиликата кальция тоберморита, и смещение температуры кристаллизации волластонита в область более низких температур может быть обусловлено уменьшением основности низкоосновного гидросиликата кальция состава CSH(B) [13, 14].

Минеральный состав отсева дробления горнблендита представлен в основном роговой обманкой, шамозитом и анортитом. Анортит в нейтральной водной среде практически не гидратирует, но с повышением ее щелочности и температуры до 90 – 95°C его гидратация ускоряется. Таким образом, образование дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция CSH(B) в пропаренном ЗЦК, содержащем отсев дробления горнблендита, может быть обусловлено взаимодействием анортита горнблендита с портландитом цементного камня [17].

При введении медеплавильного шлака характер дериватограммы ЗЦК в области температуры от 100 до 760°C существенно не отличается от кривых нагревания искусственного камня без и с добавкой отсева дробления горнблендита, они

имеют близкие тепловые эффекты (рис. 2, в). Однако на кривых ЗЦК в температурной области 800 – 1000°C они различаются величиной экзотермических эффектов. На дериватограмме ЗЦК с добавкой медеплавильного шлака присутствует едва заметный экзоэффект с максимумом при температуре 913°C , связанный с кристаллизацией волластонита, образующимся при обезвоживании низкоосновного гидросиликата кальция CSH(B) . Таким образом, показано, что добавка медеплавильного шлака не способствует образованию в ЗЦК дополнительного количества новых гидратных фаз, так как содержащиеся в нем не активные фазы не гидратируют и не вступают в реакцию с продуктами гидратации портландцемента. Поэтому повышение его прочности может быть обусловлено уплотнением структуры ЗЦК при введении данной добавки.

Особенностью твердения ЗЦК с добавкой доменного гранулированного шлака по сравнению с бездобавочным камнем является то, что, наряду с гидратацией клинкерных минералов цемента, происходит также их взаимодействие с продуктами гидратации стеклофазы и минералов доменного шлака (рис. 2, г). На дериватограмме ЗЦК с доменным шлаком экзотермический эффект с максимумом при температуре $108,5^\circ\text{C}$ обусловлен удалением гидратной воды из гидросульфалоюминатов кальция, а эндоэффект при 170°C связан с частичным обезвоживанием тоберморитового геля и дегидратацией гидросиликатов кальция состава CSH(B) . При дальнейшем нагревании в области температуры 400 – 500°C наблюдается снижение интенсивности эндоэффекта, характеризующего дегидратацию портландита, по сравнению с ЗЦК, содержащим отсев дробления горнблендита и медеплавильный шлак, что является подтверждением взаимодействия химически активной шлаковой составляющей с Ca(OH)_2 и увеличения количества гидросиликатов CSH(B) [13].

По данным [17] при твердении в нормальных условиях доменные шлаки не взаимодействуют с водой, но в присутствии портландита, выделяющегося при гидролизе алита цемента, и, особенно, с увеличением температуры твердения, гидравлическая активность их значительно повышается и образуются гидросиликаты кальция состава CSH(B) и C_2SH_2 . Так при температуре твердения, равной 60°C , в цементношлаковом камне присутствуют гидросиликаты кальция состава $\text{C}_2\text{SH(C)}$, а при его пропаривании при 100°C – гидросиликаты кальция типа CSH(B) . Состав возможных новообразований, образующихся при гидратации доменного гранулированного шлака в присутствии портландцемента, достаточно подробно изучен в работах [13, 16, 17].

Так при взаимодействии мелилита с известью образуются только гидрогранаты, а гидратация стекла мелилитового состава в условиях гидротермальной обработки сопровождается формированием гидрогеленита. В тоже время совместная гидратация стекловидного и кристаллического мелилита в присутствии портландита при гидротермальной обработке приводит к образованию гидрогранатов и гидросиликатов кальция состава $C_2SH(A)$ и $CSH(B)$. Таким образом, в зависимости от минерального состава доменного шлака продукты гидратации в присутствии цемента могут различаться. Так, гранулированный шлак, содержащий до 90 % стекловидной фазы, в отличие от медленно охлажденного (закристаллизованного) при тепловлажностной обработке гидратируется более энергично с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция.

На кривой дифференциально-термического анализа ЗЦК с добавкой доменного шлака в области высоких температур 800–1000 °С имеются два экзоэффекта. Первый экзоэффект при температуре 867,3 °С связан с образованием волластонита в результате полного обезвоживания гидросиликата кальция состава $CSH(B)$, а второй экзоэффект при 984,4 °С – с кристаллизацией шлакового стекла мелилитового состава [16]. Также установлено, что при введении шлака доменного гранулированного основность образующихся гидросиликатов кальция в ЗЦК понижается, что подтверждается снижением температурных максимумов их экзоэффектов. Так на дериватограмме ЗЦК с доменным шлаком по сравнению с бездобавочным камнем экзоэффект, характерный для гидросиликатов кальция состава $CSH(B)$, смещение с 890 до 867,3 °С. Согласно [1, 13] при снижении основности гидросиликатов кальция до 1,3 и менее на дериватограмме появляется экзотермический эффект с максимумом в интервале температур 800–900 °С, являющийся главным диагностическим признаком для гидросиликата кальция состава $CSH(B)$.

Выводы.

1. Изучены химико-минеральный состав и свойства техногенных отходов, вводимых в качестве минеральной добавки в состав ЗЦК. Установлено, что с увеличением коэффициента качества их гидравлическая активность повышается в ряду: шлак медеплавильный → отсева дробления горнблендита → шлак доменный гранулированный. Добавка доменного шлака с K , равным 1,49, увеличивает прочность ЗЦК в 2,7 раза, отсева дробления горнблендита с $K=0,94$ – в 2,05 раза, шлака медеплавильного с $K=0,27$ – на 47,7 %. Наибольшую прочность на сжатие после теп-

ловлажностной обработки имеет ЗЦК, содержащий 20 % добавки шлака доменного гранулированного или отсева дробления горнблендита от массы золы-уноса.

2. Увеличение прочности на сжатие ЗЦК с добавкой доменного гранулированного шлака или отсева дробления горнблендита обусловлено образованием дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция состава $CSH(B)$ в результате взаимодействия химически активных составляющих минеральных добавок с портландитом цементного камня.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Иванов И.М., Крамар Л.Я., Мордовцева М.В. Молотый гранулированный доменный шлак – средство повышения эффективности и долговечности бетонов // Цемент и его применение. 2023. № 2. С. 62–69.
2. Уфимцев В.М., Григорьева В.Ф. Бесцементный бетон на высококальциевой золе ТЭС // Технологии бетонов. 2019. № 9-10. С. 158–159.
3. Овчаренко Г.И. Золой углей КАТЭКа в строительных материалах. Красноярск: КГТУ, 1992. 216 с.
4. Пузатова А.В., Дмитриева М.А., Захаров А.А., Лейцин В.Н. Зола-уноса при производстве бетонов различного назначения и сухих строительных смесей // Строительство и реконструкция. 2023. №5. С. 132–147.
5. Иванов И.А. Легкие бетоны с применением зол электростанций. М.: Стройиздат, 1986. 136 с.
6. Ярмаковский В.Н. Физико-химические и структурно-технологические основы получения высокопрочных и высокодолговечных конструкционных легких бетонов // Строительные материалы. 2016. № 6. С. 6–11.
7. Смоляков А.В. Эффективность в цементе и цементном бетоне диспергированной гранитной породы // Наука и техника. 2018. Т. 17. № 4. С. 297–305.
8. Демьянова В.С., Калашников В.И., Казина Г.Н. Дисперсно-наполненные клинкерные цементы на основе отходов камнедробления // Известия вузов. Строительство. 2006. № 5. С. 30–36.
9. Ильина Л.В., Молодин В.В., Гичко Н.О., Туляганов А.К. Повышение прочностных характеристик цементных конгломератов добавками направленного действия // Строительные материалы. 2023. № 7. С. 36–42.
10. Семериков И.С., Гаврилюк М.Н., Устьянцев В.М. Взаимодействие горнблендита, гранодиорита и фельзита, как легкоплавких горных пород среднего Урала, с известью // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. №1. С. 157–159.

11. Капустин Ф.Л., Рагозин Д.В., Кузнецов И.С., Семериков И.С., Капустин А.Ф. Влияние доменного шлака на качество цемента по ГОСТ 31108-2003 // Вестник Ю-УрГУ. 2010. Вып. 10. С. 22–24.

12. Капустин Ф.Л., Афанасьева М.А. Использование медеплавильного шлака в производстве цементов общестроительного назначения // Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2013. № 3 (30). С. 52–58.

13. Тейлор Х. Химия цемента / пер. с англ. А. И. Бойковой, Т. В. Кузнецовой. М.: Мир, 1996. 560 с.

14. Рамачандран В.С. Применение дифференциального термического анализа в химии цементов М.: Стройиздат, 1977. 408 с.

15. Ларионова З.М., Ларионова З.М., Никитина Л.В., Гарашин В.Р. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона. М.: Стройиздат, 1977. 262 с.

16. Горшков В.С., Александров С.Е., Иващенко С.И., Горшкова И.В. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве. М.: Стройиздат, 1985. 272 с.

17. Бернацкий А.Ф. Электроизоляционный бетон (технология, свойства, конструкции). Новосибирск: НГУАДИ, 2016. 184 с.

Информация об авторах

Фомина Ирина Викторовна, старший преподаватель кафедры материаловедения в строительстве. E-mail: irina.fomina@urfu.ru. Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

Капустин Фёдор Леонидович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения в строительстве. E-mail: f.l.kapustin@urfu.ru. Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

Поступила 29.04.2024 г.

© Фомина И.В., Капустин Ф.Л., 2024

**Fomina I.V., Kapustin F.L.*

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

**E-mail: irina.fomina@urfu.ru*

INFLUENCE OF MINERAL ADDITION ON THE HYDRATION AND THE HARDENING OF ASH-CEMENT STONE DURING HEAT AND STEAM CURING

Abstract. *The influence of mineral additives, introduced in an amount of 20% to replace part of the fly ash, on the composition of hydration products and hardening of ash-cement stone after heat and steam curing was studied. The greatest increase in the compressive strength of ash-cement stone is provided by the use of ground granulated blast furnace slag and crushed hornblendite screenings, the introduction of which increases it by 2 times compared to non-additive stone. Differential thermal analysis of ash-cement stone has established that in the presence of blast furnace slag, the basicity of low-basic calcium hydrosilicates of composition CSH(B) decreases, and their amount increases as a result of the binding of portlandite with the active components of the additive and aluminosilicate glass of fly ash. The increased content of low-basic calcium hydrosilicates helps to increase the compressive strength of ash-cement stone. The addition of crushed hornblendite screenings does not change the composition of hydrate formations, and the increase in its strength is due to the high density and strength of rock particles. The introduction of copper smelting slag instead of part of the ash does not contribute to an increase in the content of new hydrate formations in the ash-cement stone, since its components do not interact with the hydration products of portland cement, and the lack of hydraulic activity is due to the low content of calcium and aluminum oxides in it, the presence of a significant amount of chemically inert fayalite and glass phase. The experimental results obtained make it possible to evaluate the effectiveness of the influence of mineral additives on the strength characteristics of ash-cement stone in order to increase the volume and rational use of fly ash from thermal power station as part of composite materials, in the production of foamed aggregate, for example, non-fired fly ash gravel.*

Keywords: *fly ash, mineral additive, ash-cement stone, hydration, strength.*

REFERENCES

1. Ivanov I.M., Kramar L.Ya., Mordovtseva M.V. Ground granulated blast furnace slag – measures for measuring the efficiency and stability

of concrete [Molotyy granulirovanny domenny shlak – sredstvo povysheniya effektivnosti i dolgovechnosti betonov]. Cement and its application. 2023. No. 2. Pp. 62–63. (rus)

2. Ufimtsev V.M., Grigoryeva V.F. Cement-free concrete based on high-calcium ash from thermal power station [Bestsementnyy beton na vysokokaltsievoy zole TES]. Concrete technology. 2019. No. 9-10. Pp. 158–159. (rus)
3. Ovcharenko G.I. Coal ash from the Kansko-Achinsk deposit in construction materials [Zoly ugley KATEKa v stroitelnykh materialakh]. Krasnoyarsk: KGTU, 1992. 216 p. (rus)
4. Puzatova A.V., Dmitrieva M.A., Zakharov A.A., Leytsin V.N. Fly ash in the production of concrete for various applications and dry building mixes [Zola-unosa pri proizvodstve betonov razlichnogo naznacheniya i sukhikh stroitelnykh smesey]. Building and Reconstruction. 2023. No. 5. Pp. 132–147. (rus)
5. Ivanov I.A. Lightweight concrete using thermal power station ash [Legkie betony s primeneniem zol elektrostantsiy]. M.: Stroyizdat, 1986. 136 p. (rus)
6. Yarmakovskiy V.N. Physico-chemical and structural-technological basis for the production of high-strength and highly durable structural lightweight concrete [Fiziko-khimicheskie i strukturno-tekhnologicheskie osnovy polucheniya vysokoprochnykh i vysokodolgovechnykh konstruktsionnykh legkikh betonov]. Construction Materials. 2016. No. 6. Pp. 6–11. (rus)
7. Smolyakov A.V. Effectiveness in cement and cement concrete of dispersed granite rock [Effektivnost v tsemente i tsementnom betone dispergirovannoy granitnoy porody]. Science and technology. 2018. Vol. 17. No. 4. Pp. 297–305. (rus)
8. Demyanova V.S., Kalashnikov V.I., Kazina G.N. Disperse-filled clinker cements based on stone crushing waste [Dispersno-napolnennyye klinkernyye tsementy na osnove otkhodov kammedrobleniya]. News from universities. Construction. 2006. No. 5. Pp. 30–36. (rus)
9. Ilina L.V., Molodin V.V., Gichko N.O., Tul'yaganov A.K. Increasing the strength characteristics of cement conglomerates using directed additives [Povyshenie prochnostnykh kharakteristik tsementnykh konglomeratov dobavkami napravlennogo deystviya]. Construction Materials. 2023. No. 7. Pp. 36–42. (rus)
10. Semerikov I.S., Gavriilyuk M.N., Ustyantsev V.M. Interaction of hornblendite, granodiorite and felsite, as fusible rocks of the Middle Urals, with lime [Vzaimodeystvie gornblendita, granodiorita i felzita, kak legkoplavkikh gornykh porod srednego Urala, s izvestyu]. Bulletin of BSTU named after VG Shukhov. 2014. No. 1. Pp. 157–159. (rus)
11. Kapustin F.L., Ragozin D.V., Kuznetsov I.S., Semerikov I.S., Kapustin A.F. The influence of blast furnace slag on the quality of cement according to GOST 31108-2003 [Vliyanie domennogo shlaka na kachestvo tsementa po GOST 31108-2003]. Bulletin of South Ural State University. 2010. Issue. 10. Pp. 22–24. (rus)
12. Kapustin F.L., Afanasyeva M.A. Use of copper smelting slag in the production of cements for general construction purposes [Isolzovanie medeplavilnogo shlaka v proizvodstve tsementov obshchestroitel'nogo naznacheniya]. Cement. Concrete. Dry mixes. 2013. No. 3 (30). Pp. 52–58. (rus)
13. Teylor Kh. Chemistry of cement. Per. s angl. A. I. Boykovoy, T. V. Kuznetsovoy. M.: Mir, 1996. 560 p. (rus)
14. Ramachandran V.S. Application of differential thermal analysis in cement chemistry [Primenenie differentsial'nogo termicheskogo analiza v khimii tsementov]. M.: Stroyizdat, 1977. 408 p. (rus)
15. Larionova Z.M., Larionova Z.M., Nikitina L.V., Garashin V.R. Phase composition, microstructure and strength of cement stone and concrete [Fazovyy sostav, mikrostruktura i prochnost tsementnogo kamnya i betona]. M.: Stroyizdat, 1977. 262 p. (rus)
16. Gorshkov V.S., Aleksandrov S.E., Ivashchenko S.I., Gorshkova I.V. Complex processing and use of metallurgical slag in construction [Kompleksnaya pererabotka i ispolzovanie metallurgicheskikh shlakov v stroitelstve]. M.: Stroyizdat, 1985. 272 p. (rus)
17. Bernatskiy A.F. Electrical insulating concrete (technology, properties, structures) [Elektroizolyatsionnyy beton (tekhnologiya, svoystva, konstruksii)]. Novosibirsk: NGUADI, 2016. 184 p. (rus)

Information about the authors

Fomina, Irina V. Senior lecturer at the Department of Materials Science in construction. E-mail: irina.fomina@urfu.ru. Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin. Russia, 620002, Ekaterinburg, st. Mira, 19.

Kapustin, Fedor L. Doctor of Technical Sciences, professor, head of the Department of Materials science in construction. E-mail: f.l.kapustin@urfu.ru. Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin. Russia, 620002, Ekaterinburg, st. Mira, 19.

Received 29.04.2024

Для цитирования:

Фомина И.В., Капустин Ф.Л. Влияние минеральной добавки на гидратацию и твердение золоцементного камня в условиях тепловлажностной обработки // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2024. №7. С. 88–97. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-7-88-97

For citation:

Fomina I.V., Kapustin F.L. Influence of mineral addition on the hydration and the hardening of ash-cement stone during heat and steam curing. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2024. No. 7. Pp. 88–97. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-7-88-97