

*В.Г.Батраков, д.т.н., проф., С.С.Каприелов, к.т.н., Ф.М.Иванов, д.т.н., проф.,  
А.В.Шейнфельд, инж. (НИИЖБ)*

## **Оценка ультрадисперсных отходов металлургических производств как добавок в бетон**

Использование ультрадисперсных отходов производства ферросплавов и кристаллического кремния в качестве активных микронаполнителей для бетонов является одним из наиболее эффективных путей решения важных технико-экономических задач строительной индустрии, таких, как экономия цемента, получение высокопрочных и долговечных железобетонных конструкций.

Эти отходы представляют собой конденсированные аэрозоли и по общепринятой классификации относятся к категории дымов. Высокая эффективность выделяет их среди других активных минеральных добавок для бетонов, а сложившаяся в последнее время терминология - «микрокремнезем» (microsilica) или «силикатный дым» (silica fume), объединяющая этот вид добавок, часто создает представление о том, что ультрадисперсные отходы являются материалами одинакового качества. Однако физико-химические свойства микрокремнезема могут значительно отличаться [1...3], что предопределяется качеством выплавляемых сплавов, технологией газоочистки печей и улавливания отходящих дымов.

Увеличение объемов улавливания дымов и возможность использования в технологии бетона в качестве вторичного сырья отходов разных металлургических производств, требуют объективной оценки их влияния на технико-экономические свойства бетона.

В НИИЖБе проведены исследования эффективности ультрадисперсных отходов Братского алюминиевого завода, Челябинского, Новокузнецкого, Ермаковского, Актюбинского и Зестафонского ферросплавных заводов, производящих кристаллический кремний, сплавы ферросилиция, ферросиликохрома, феррохрома и силикомарганца. Указанные отходы улавливаются системами электро- и рукавных фильтров в процессе сухой газоочистки плавильных печей.

В процессе исследований их сравнивали с традиционными активными микронаполнителями: предварительно размолотым трепелом Брянского месторождения и золой-уносом Рефтинской ТЭС, являющейся продуктом сгорания каменного угля Экибастузского месторождения. Химический состав представительных образцов материалов приведен в табл. 1.

По данным рентгенофазового анализа диоксид кремния в образцах представлен в основном аморфной модификацией. Известно, что аморфный кремнезем играет важную роль в механизме взаимодействия активных микронаполнителей с гидратирующимися минералами цемента [4], поэтому логично предположить, что оценку эффективности материалов достаточно произвести по содержанию диоксида кремния. Однако, как показывает опыт, только этот показатель недостаточно объективно отражает степень эффектив-

ности микронаполнителей. В связи с этим важно исследовать такие характеристики материалов, как гидравлическая активность, удельная поверхность и гранулометрический состав, которые влияют на водопотребность и соответственно на расходы водоредуцирующих добавок. Эти характеристики, в конечном счете определяют основные свойства бетонных смесей и бетонов.

Таблица 1

Обозначение микронаполнителей	Наименование микронаполнителей	Содержание компонентов, %										
		SiO <sub>2</sub>	Fl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	SiC	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	п.п.п.
H <sub>фс</sub>	отход производства ферросилиция марок ФС90, ФС75 (Новокузнецк)	90,1	2,0	1,7	2,3	0,8	1,9	0,6	-	-	-	1,6
Ч <sub>фс</sub>	то же марок ФС75, ФС65 (Челябинск)	89,2	0,4	1,7	2,1	1,7	1,4	0,5	-	-	-	1,8
Е <sub>фс</sub>	то же марок ФС65, ФС45 (г.Ермак)	70,1	2,0	3,4	11,4	0,1	0,9	0,4	-	-	-	11,7
Б <sub>кр</sub>	то же кристаллического кремния марок К <sub>р1</sub> , К <sub>р2</sub> (Братск)	91,7	0,5	0,4	1,2	-	-	-	4,2	-	-	2,0
А <sub>фсх</sub>	то же феррохрома марки ФСХ40 (Ак-тюбинск)	66,1	2,2	1,3	0,4	14,6	-	-	-	2,2	-	2,0
А <sub>фсх</sub>	то же феррохрома марки ФХ800 (Ак-тюбинск)	16,0	1,8	6,6	0,5	38,3	-	-	-	22,1	-	2,0
З <sub>см</sub>	то же силикомарганца марки ФХ800 (Ак-тюбинск)	33,8	2,3	3,9	4,6	4,0	2,4	3,4	-	-	39,1	2,6
ЗУ	зола-унос Рефтинской ТЭС	59,9	5,5	30,5	0,2	1,0	0,6	0,1	-	-	-	1,9
Т	трепел (Брянск)	51,5	1,5	4,4	21,9	0,2	1,1	0,7	-	-	-	18,4

Гидравлическую активность оценивали по методике, предусматривающей определение количества извести, поглощенной микронаполнителем из насыщенного раствора при температуре 85°С [5]. Удельную поверхность определяли двумя методами: по низкотемпературной адсорбции азота в соответствии с теорией БЭТ [6], обеспечивающей точность измерений в диапазоне 1 ... 1000 м<sup>2</sup>/г, и по пенетрации ртути [7] с диапазоном измерений 5 ... 200 м<sup>2</sup>/г. Метод ртутной порометрии использовали и для определения гранулометрического состава. Водопотребность оценивали по нормальной густоте образцов суспензии из микронаполнителей (ГОСТ 310.3-81).

Из данных табл.2 следует, что количество диоксида кремния в ультрадисперсных отходах зависит от его содержания в сплавах, а гидравлическая активность находится в прямой зависимости от количества  $\text{SiO}_2$  и дисперсности, которую характеризуют размер частиц и удельная поверхность микронаполнителей. Следует отметить, что определение удельной поверхности двумя независимыми методами дало сопоставимые результаты.

Таблица 2

Обозначение микронаполнителей	Содержание $\text{SiO}_2$ , %		Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}^{**}$		Средний размер частиц, мкм	Гидравлическая активность $\text{мг}\cdot\text{CaO}/\text{г}$	Насыпная масса, $\text{т}/\text{м}^3$	Эффективная плотность, $\text{т}/\text{м}^3$	Водопотребность (норм. густота), %
	в сплавах	в отходах*	по адсорбции азота	по пенетрации ртути					
Н <sub>фс</sub>	74-98	90/90	20,20	24,47	0,25	102	0,26	2,22	40
Ч <sub>фс</sub>	63-80	89/89	24,56	23,57	0,30	104	0,24	2,20	61
Е <sub>фс</sub>	41-68	70/70	44,90	37,85	0,17	101	0,16	2,07	137
Б <sub>кр</sub>	97-98	92/92	25,00	23,91	0,20	102	0,15	2,16	42
А <sub>фсх</sub>	37-45	66/60	18,50	21,28	0,25	103	0,26	2,84	40
А <sub>фсх</sub>	2	16/10	6,25	9,52	0,43	15	0,42	3,10	44
З <sub>см</sub>	20-26	34/31	4,90	5,46	0,70	25	0,62	3,03	33
ЗУ	-	60/24	0,30	-	20,00	15	0,80	2,05	45
Т	-	51/45	31,00	27,14	-	92	0,49	2,39	71

\* Перед чертой приведено общее количество  $\text{SiO}_2$ , после черты – в том числе аморфной модификации.

\*\* Ранее приведенные данные [3] были получены на приборе ПСХ-2 методом пенетрации воздуха, который для исследуемых материалов недостаточно точен.

Гранулометрический состав свидетельствует о том, что отходы состоят из однородных по размеру частиц (вертикальные участки кривых на рис.1), что характерно для конденсированных аэрозолей.

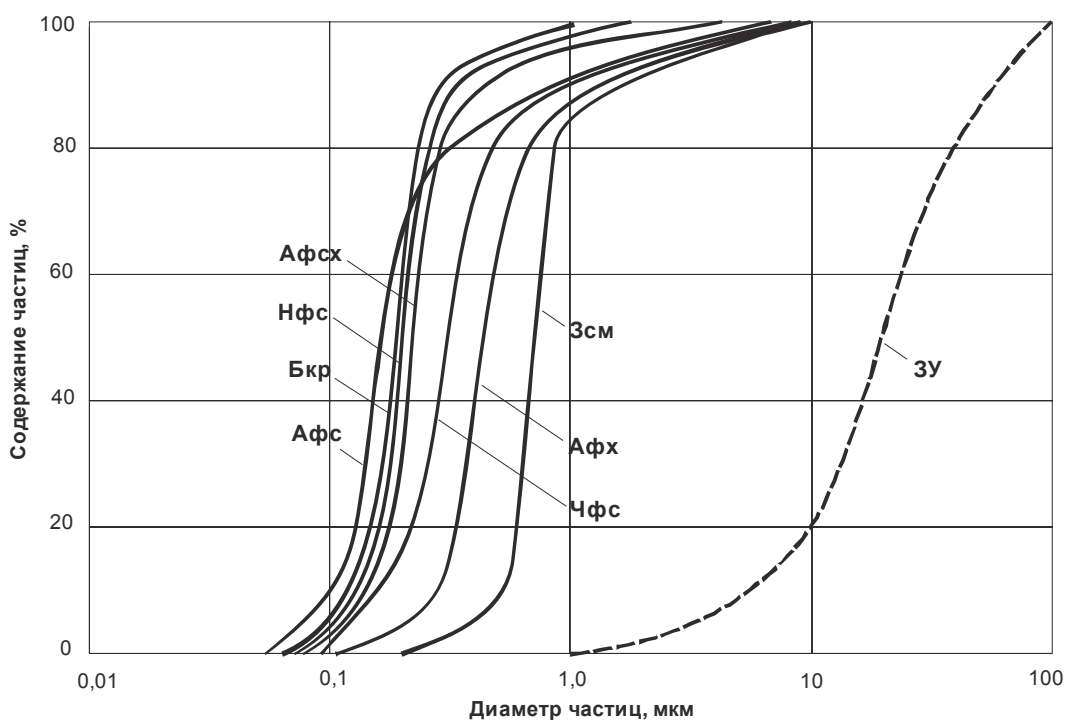


Рис.1. Гранулометрический состав отходов  
(обозначения образцов по табл.1)

В зависимости от дисперсности находится и водопотребность, возрастающая с увеличением удельной поверхности. Исключение составляют образцы Афх и ЗУ, водопотребность которых можно сравнить с водопотребностью материалов с более развитой удельной поверхностью. Вероятно, это связано с повышенным содержанием в них гидрофильных компонентов  $Si_2O_3$  и  $Al_2O_3$ .

Влияние разных микронаполнителей на свойства бетонов изучали на образцах, приготовленных из смесей, которые отличались расходом цемента, дозировками добавок, но имели одинаковую подвижность ОК = 6 см (табл.3). При этом сравнивали контрольный образец бетона без добавок (марка О) с равнопрочным бетоном с добавкой С-3 (марка К) и образцами, в которых часть цемента была замещена разными микронаполнителями (марки 1...4). Применяли портландцемент Воскресенского цементного завода активностью 43 МПа, природный песок с  $M_k=2,0$  гранитный щебень фракции 5...20 мм.

Таблица 3

Маркировка образцов	Расход материалов, кг/м <sup>3</sup>		В/Ц+М <sub>н</sub>	Прочность на сжатие в 28 сут нормального хранения, МПа									
	цемента	микронаполнителя (М <sub>н</sub> )		контр. образцы	с микронаполнителями марок								
					Н <sub>фс</sub>	Ч <sub>фс</sub>	Е <sub>фс</sub>	Б <sub>кр</sub>	А <sub>фсх</sub>	А <sub>фх</sub>	З <sub>см</sub>	ЗУ	Т
0	418	-	0,50	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-
К	350	-	0,48	46	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	315	35	0,48	-	62	61	59	63	55	44	48	45	53
2	290	60	0,48	-	65	64	60	67	56	40	48	39	49
3	270	80	0,48	-	72	70	67	72	59	38	44	39	47
4	250	100	0,48	-	67	67	67	69	62	38	28	38	46

ПРИМЕЧАНИЕ. Образцы состава 0 приготовлены без суперпластификатора, остальные с добавкой С-3, дозировки которой приведены на рис.3.

Результаты испытаний (рис.2) показали, что наиболее эффективны по влиянию на прочность бетонов отходы производства кристаллического кремния и ферросилиция, в меньшей степени - отходы производства ферросиликохрома. Сравнительно невысока эффективность отходов производства феррохрома и силикомарганца. Подобная закономерность выявилась и при оценке гидравлической активности материалов (см. табл.2).

Особенно важно учитывать расход такого обязательного компонента бетонных смесей с микронаполнителем, как водоредуцирующая добавка, в частности суперпластификатора С-3. На рис.3 приведена дозировка суперпластификатора, необходимая для получения смесей одинаковой подвижности ( $ОК = 6$  см) с разными микронаполнителями. В зависимости от вида микронаполнителя дозировка С-3 изменяется в широком диапазоне, а наибольший расход добавки требуется для смесей, содержащих отходы производства ферросилиция Ермаковского завода. Это связано с водопотребностью материала, которая, как видно из табл. 2, у данного образца выше, чем у других.

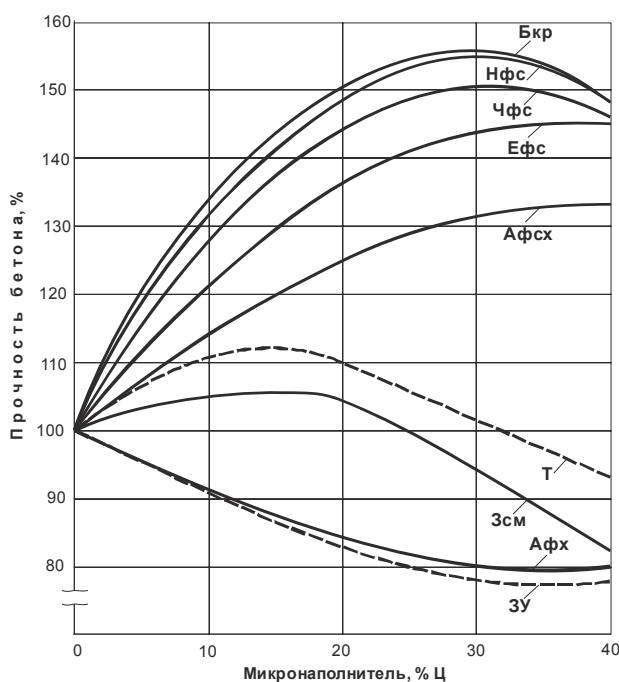


Рис.2. Прочность бетонов в зависимости от дозировки микронаполнителей при замещении части цемента (обозначения образцов по табл.1)

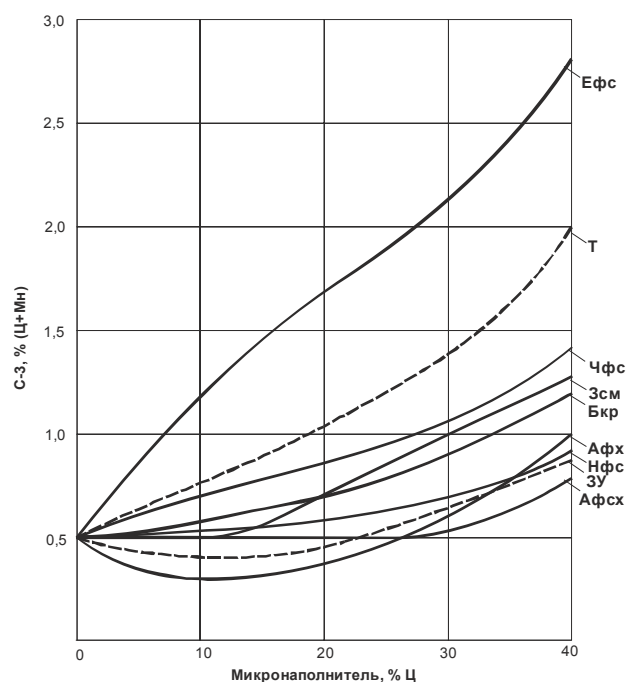


Рис.3. Влияние микронаполнителей на оптимальные дозировки С-3 для равноподвижных смесей (обозначения образцов по табл.1)

Известно, что эффективность ультрадисперсных микронаполнителей можно оценить по разным свойствам бетона [8], например, по прочности, и соответственно расходу цемента. Так как прочность бетонов зависит от дозировки С-3 [9], важно разделить эффекты, полученные от суперпластификатора и микронаполнителей. Обобщенным параметром может быть коэффициент эффективности, учитывающий изменение таких факторов, как прочность бетона, расход цемента и дозировка суперпластификатора.

Для определения коэффициента эффективности с учетом данных, приведенных в табл.3 и на рис.3, предлагается следующая формула:

$$K_{\text{э}} = \frac{R_i}{\sqrt{[C_i + 32(C_i - C_k)]} \cdot 100}, \quad (1)$$

где  $R_i$  – прочность бетона в образцах с микрополнителями относительно прочности контрольного образца с добавкой С-3, %;

$C_i$  - расход цемента в образцах с микрополнителями относительно расхода цемента в контрольном образце с добавкой С-3, %;

32- коэффициент снижения расхода цемента при введении добавки С-3, определяемый по формуле:

$$K_{\text{ц}} = \frac{C_0 - C_k}{C_0 C_k} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $C_0, C_k$  - расход цемента в контрольных образцах соответственно без добавки и с добавкой С-3, кг;

$C_k$  - дозировка добавки С-3 в контрольном образце, равная 0,5 %;

$C_i$  – дозировка добавки С-3, необходимая для придания смесям с микрополнителями подвижности, равной контрольным образцам, %.

Коэффициенты, рассчитанные по формуле (1) для разных дозировок микрополнителей, явились основой приведенных на рис.4 закономерностей, из которых следует; что эффективность исследованных материалов неодинакова и зависит от их количества в составе бетонов.

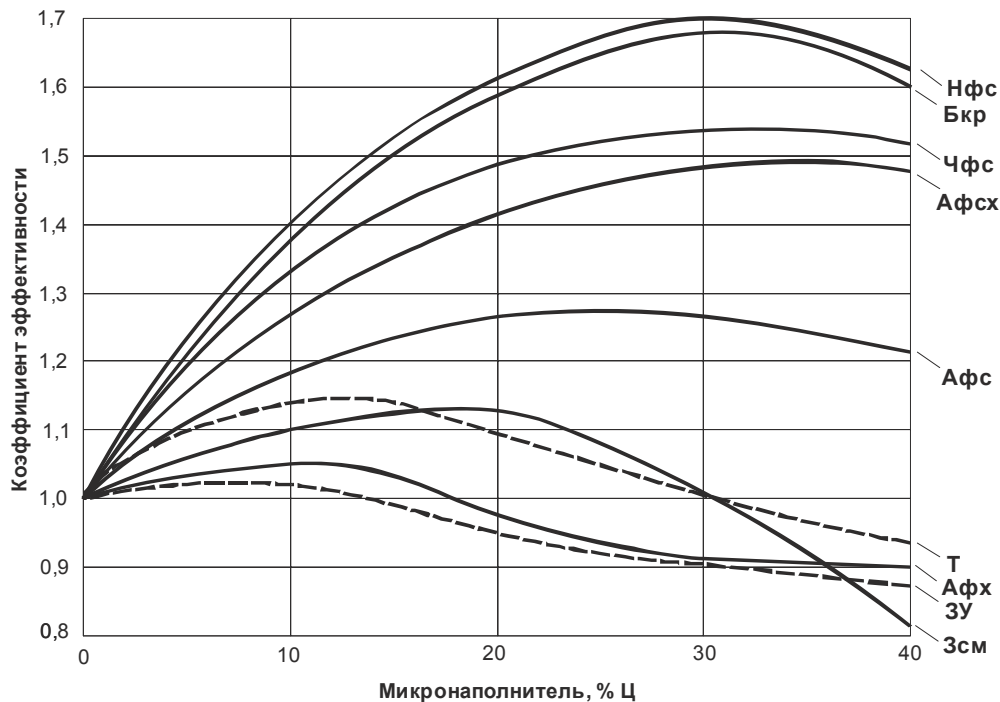


Рис.4. Коэффициент эффективности микрополнителей в зависимости от их дозировок (обозначения образцов по табл.1)

Наиболее эффективны отходы производства кристаллического кремния марок Кр1, Кр2 и ферросилиция марок ФС75, ФС90. Отходы производства ферросилиция марок ФС45, ФС65 Ермаковского завода, несмотря на высокую гидравлическую активность, уступают отходам производства ферросиликохрома марки ФСХ40 из-за повышенных дозировок суперпластификатора в бетонных смесях.

Менее эффективны отходы производства силикомарганца и феррохрома, которые по предложенным критериям оценки можно приравнять к трепелу и золе.

Исследованные материалы в зависимости от коэффициентов их эффективности при оптимальных дозировках предлагается условно разделить на высокоэффективные ( $K_3 \geq 1,2$ ) и малоэффективные ( $K_3 < 1,2$ ). С этой точки зрения к первой группе можно отнести отходы производства кристаллического кремния, ферросилиция, ферросиликохрома, ко второй группе - остальные.

Таким образом, содержащие диоксид кремния ультрадисперсные отходы металлургических производств, включая высокоэффективные, объединенные термином «микрокремнезем», отличаются по физико-химическим характеристикам, что отражается на свойствах бетонных смесей и бетонов.

Технико-экономические показатели конструкций, выпущенных предприятиями трестов Павлодарпромстрой, Актюбстрой, Кузбассшахтостройиндустрия, подтверждают вывод о неравной эффективности ультрадисперсных отходов разных металлургических производств.

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Silica Fume in Concrete. // ACI Materials Journal.-1987.-March-april.-p.158-166.
2. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В. Сравнительная оценка эффективности отходов ферросплавных производств. // Исследование и применение химических добавок в бетонах М.: НИИЖБ.- 1989.- стр.88-96.
3. Батраков В.Г., Каприелов С.С., Пирожников В.В. и др. Применение отходов ферросплавного производства с пониженным содержанием микрокремнезема. // Бетон и железобетон – 1989, № 3, стр.22-24.
4. Tractteberg A. Silica Fume as a Pozzolanic Material. // IL Cemento, 1978, № 3, p.369-376.
5. Руководство по обеспечению сохранности арматуры в конструкциях из бетона на пористых заполнителях в агрессивных средах. // М.: НИИЖБ, 1979, стр.24, 25.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность пористость. // М.: Мир, 1984, стр.215.
7. Mayer R., Stowe R. Mercury Porosimetry-Breakthrough Pressure for Penetration Between Packed Spheres. // Journal of Colloid Science.V.20 № 8, October 1965, p.893-911.
8. Maage M. Efficiency Factors for Condensed Silica Fume in Concrete. Proceedings of Canmet / ACI Third International Conference. Fly Ash, Silica Fume, Slage and Natural Pozzolans in Concrete. - Trondheim. – Norway 1989, V.2.- p.783-798.

9. Батраков В.Г., Каприелов С.С., Шейнфельд А.В. Эффективность применения ультрадисперсных отходов ферросплавного производства. // Бетон и железобетон № 8, 1989, стр.24-25.