

Г.М. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХП»,
К.В. ПОПСУЙ, студент, НТУ «ХП»,
Д.Ю. МАРКОВ, студент, НТУ «ХП»,
А.М. КОРОГОДСЬКА, канд. техн. наук, наук. співр., НТУ «ХП»,
О.О. ГАПОНОВА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХП»,
О.В. МИРГОРОД, канд. техн. наук, доц., НУЦЗУ, м. Харків

БЕЗКЛІНКЕРНІ В'ЯЖУЧІ МАТЕРІАЛИ ЛУЖНОЇ АКТИВІЗАЦІЇ

У статті наведено результати розробки безклінкерного в'язучого матеріалу з лужною активізацією на основі доменного гранульованого шлаку Алчевського металургійного комбінату. Досліджено продукти гідратації отриманих матеріалів, визначено міцнісні характеристики, оптимізовано склад в'язучого матеріалу та лужного розчину.

В статье приведены результаты разработки безклінкерного вяжущего материала с щелочной активацией на основе доменного гранулированного шлака Алчевского металлургического комбината. Исследованы продукты гидратации полученных материалов, определены прочностные характеристики, оптимизирован состав вяжущего материала и щелочного раствора.

In the article the results of development anclinker binding material with alkaline activation are resulted on the base of blast-furnace granular slag of Alchevsk metallurgical plant. Hydratation phases of the given materials are investigational, compression durability are defined, composition of binding material and alkaline solution is optimized.

В наш час будівництво займає невід'ємну ланку у розвитку країни та суспільства. У зв'язку з тим, що ціна на будівельні матеріали щоденно зростає, виробникам та споживачам такої продукції доводиться іноді використовувати альтернативні матеріали. До одного з видів таких матеріалів відносяться в'язучі на основі металургійних відходів, а саме доменних гранульованих шлаків.

На основі доменних гранульованих шлаків виготовляються два види в'язучих матеріалів: шлакопортландцемент та шлаколужні, причому шлаколужні в'язучі більш перспективні, оскільки в них міститься близько 90 % шлаку. Шлаколужні в'язучі та бетони за своїми властивостями є прогресивними та ефективними матеріалами сьогодення та майбутнього.

На шлаколужних в'язучих отримують майже всі види бетонів від важких до легких на різних заповнювачах.

Також перевагами користуються ці види в'язучих матеріалів через освоєння нових ефективних матеріалів, що отримують по безвідходним технологіям із вторинної сировини техногенного характеру, які не потребують збільшення енерговитрат та сприяють, з одного боку, прискоренню розвитку та підвищенню рівня виробництва, а з іншого – зниженню забруднення навколишнього середовища та збереження природних багатств.

Тому метою даної роботи є розробка складів шлаколузних в'язучих матеріалів з використанням гранульованого доменного шлаку ВАТ “Алчевський металургійний комбінат”.

Металургійні шлаки – техногенний продукт виробництва сталі та кольорових металів. Доменний шлак, активний «учасник» та продукт виробництва чавуну, утворюється при його виплавці в процесі взаємодії сировинних компонентів – руди, коксу та флюсів (вапняки, доломіти та ін.).

Вивантажені з домни розплави шлаків твердіють в залежності від ряду факторів, в основному від хімічного складу та швидкості охолодження. Перехід з вогняно-рідкого в твердий стан не супроводжується розпадом на окремі фази, хоча при подальшому зберіганні шлаки можуть проявляти до цього схильність. В залежності від способу охолодження шлаки підрозділяються на довго- та швидкоохолоджені.

Кристалізаційні властивості шлаків багато в чому залежать від мінерального складу, форми та розмірів кристалів, просторовим співвідношенням кристалічної та скловидної фаз. Тому умови охолодження повинні створюватися з урахуванням цих факторів, які забезпечують надання шлакам гідравлічних властивостей за рахунок активної кремнекислоти, здатної до проявлення в'язкості.

Основним засобом диспергування (зернення) шлакового розплаву з утворенням структури, яка відповідає за можливості набувати шлаками активних гідравлічних властивостей, є грануляція.

Суть грануляції полягає в швидкому охолодженні вогняно-рідких шлаків з температурою близько 1500 °С до 800 °С. при цьому вважають, що кремнекислота не встигає зв'язатися з основними оксидами – CaO, Al₂O₃ в кристалічні сполуки та залишається в аморфному, реакційноздатному стані. Вважається, що на відміну від повільного охолодження, тепла енергія не витрачається на утворення кристалів – гідравлічно неактивних сполук [1].

Швидке охолодження гранульованого розплаву, яке супроводжується різким збільшенням його в'язкості та тривкість решітки SiO₂, зменшує можли-

вості кристалізації інертних сполук шлаку.

Тому швидкооохолоджений шлак являє собою переохолоджену рідину скловидної структури, яка знаходиться в нестійкому, нерівноважному стані. Прихована теплота плавлення переохолодженого шлаку зберігається у вигляді потенційно припасеної енергії.

Окрім того, активні SiO_2 та Al_2O_3 , які вміщуються в шлаковому склі, визначають реакційну здатність та гідралічну активність шлаків [2].

При вірному визначенні режимів тверднення, виборі лужного компоненту та відповідних добавок практично на всіх доменних гранульованих шлаків можливо отримувати шлаколужні в'язучі матеріали активністю більше 50 МПа [3].

В'язучі властивості доменних шлаків пов'язані з хімічним та мінералогічним складами, що визначають їх структурні особливості. В шлаках з $M_0 = 1$ вміщується приблизно 50 – 70 % кристалітів, а високоосновні шлаки з $M_0 = 1,3$ взагалі не можливо отримати в скловидному стані [3].

Специфічною особливістю доменних шлаків є їх здатність активізуватися, «збуджуватися» при дії вапна, гіпсу та деяких інших добавок [4].

Існує три види активізування доменних шлаків: «лужне збудження», «сульфатне збудження» та змішане.

В даному дослідженні було використане лише «лужне збудження» [5].

Шлаколужний цемент – гідралічна в'язуча речовина, в якій алюмосилікатний компонент представлений гранульованими шлаками, а лужним – сполуки лужних металів, які дають лужну реакцію.

Шлаколужний цемент отримують шляхом сумісного подрібнення гранульованого шлаку зі сполуками лужних металів або затворення молотого гранульованого шлаку розчинами цих сполук [6].

При розробці шлаколужних в'язучих матеріалів використовувались наступні сировинні матеріали: гранульований шлак ВАТ “Алчевський металургійний комбінат”; портландцемент ПЦ 1-500-Н ВАТ “Балцем”; глина Новорайського родовища марки ДН-0

У якості лужного затворювача використовували: розчин NaOH з масовою концентрацією 14 %, сода Na_2CO_3 з густиною розчину $1,3 \text{ г/см}^3$, а також вводили для порівняння соду у сухому вигляді у вихідну речовину у кількості 11 г. Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів наведений у таблиці 1. Різні оксиди, що входять в склад шлаку, по різному впливають на його властивості [2].

Хімічний склад сировинних матеріалів

Матеріал	Вміст оксидів, мас. %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	ппп
Шлак до-менний гранульований	39,10	7,10	0,34	46,70	5,30	0,16	1,09	-	-	-	-
Портланд-цемент	22,87	4,26	5,69	65,86	1,16	0,46	-	-	-	-	-
Глина	51,76	32,96	1,04	0,77	0,76	-	0,02	0,67	1,04	1,04	9,94

CaO в кількості від 30 до 50 % підвищує гідравлічну активність шлаків та знижує в'язкість розплаву. Al₂O₃ в кількості 6 – 15 % також сприяє підвищенню активності шлаків, особливо в присутності CaO.

MgO в кількості до 10 % підвищує гідравлічні властивості шлаків.

SiO₂ (28 – 40 %) – компонент шлаку, що необхідний для утворення силікатних та алюмосилікатних сполук.

MnO знижує в'язкість розплаву та підвищує його кристалізаційну здатність. В невеликих кількостях (до 2 – 3 %) він майже не впливає на гідравлічну активність шлака. Залізо у вигляді Fe₂O₃ в кількості до 3 %, на гідравлічні властивості шлаків не впливає, але знижує температуру появи розплаву та його в'язкість.

Модуль основності шлаку складає $M_o = 1,125$ тобто шлак відноситься до основних, модуль активності $M_A = 0,1816$, коефіцієнт якості 1,51.

За коефіцієнтом якості даний шлак відноситься до другого сорту та може бути використаний для отримання шлаколузкого в'язучого матеріалу за лужним способом активізації [7].

Для встановлення фазового складу був проведений рентгенофазовий аналіз гранульованого шлаку та встановлено, що значна частина шлаку знаходиться у рентгеноаморфному (склоподібному) стані.

Це пояснюється тим, що при грануляції рідкий сплав шлаку не встигає закристалізуватися і твердне у скло.

Також на рентгенограмі присутні піки, що відповідають наступним фазам: бредігіт, окерманіт, геленіт, кальцит.

Ці фази у скловидному стані проявляють в'язучі властивості з утворенням гідросилікатів та гідрогеленіту.

Такі фази будуть забезпечувати міцність затверділого шлаколузкого в'язучого матеріалу.

Оскільки даний шлак не є тонкомолотим матеріалом, було встановлено

залежність гідравлічної активності шлаку від ступеня помелу.

З метою визначення тонкості помелу було визначено питому поверхню досліджуваного шлаку методом повітропроникності [8].

Встановлено, що збільшення величини питомої поверхні меленого шлаку призводить до збільшення гідравлічної активності.

У той же час надмірний помел шлаку викликає значні труднощі (збільшення витрати електроенергії, залипання помельного барабану, що викликає затримки при розвантаженні млина) та призводить до прискорення часу схоплювання в'язучого, яке відбувається практично миттєво.

Тому оптимальним є помел шлаку до питомої поверхні $870 \text{ м}^2/\text{кг}$ яка забезпечує необхідну гідравлічну активність шлаколужного в'язучого матеріалу.

У якості базового було обрано наступний склад шлаколужного в'язучого матеріалу: шлак гранульований – 91 %, глина – 6 %, портландцемент – 3 %

Підготовка сировинних матеріалів та змішування шлаколужних в'язучих проводились у металевому кульовому млині впродовж 20 хвилин, для гомогенізації в'язучого. Затворену суміш укладали в металеві форми-куби розміром $20 \times 20 \times 20 \text{ мм}$ та піддавали ущільненню на вібростолі. Зразки зберігали у формах впродовж 1 доби в повітряно-вологих умовах.

Через 1 добу форми розбирали і зразки зберігали впродовж 28 діб в аналогічних умовах. Через 1, 3, 7, 28 діб визначали міцність отриманих зразків.

Результати фізико–механічних випробувань розроблених складів шлаколужних в'язучих матеріалів наведені у таблиці 2.

За результатами проведених рентгенівських досліджень встановлено, що у складі розроблених композицій, затворених різними лужними розчинами присутні майже однакові фази – кварц, кальцит та солі натрію (рис. 1).

Однак композиція складу 3М має у своєму складі фази, характерні для затверділого портландцементу – портландіт, тоберморит та авфіліт (рис. 2).

Тому при зміні кількісного складу композиції повинна проявляти більшу міцність, ніж отримана у результаті досліджень. Присутність у складі обох розроблених композицій солей натрію вказує на присутність значних висолів.

Виключення із базового складу глини (склади 4М та 5М) призводить до збільшення міцності майже у два рази за рахунок додаткової активізації шлаку портландцементом.

Таблиця 2

Фізико–механічні властивості розроблених складів шлаколузних в'язучих матеріалів

№	Склад, %			Затворювач	Співвідношення затворювач : тв. речовина	$\sigma_{ст}$, кг/см ²			
	шлак	глина	ПЩ			1 доба	3 добы	7 діб	28 діб
2М	91	6	3	NaOH, 14%- вий розчин	0,25	19,08	62,01	104,9	197,6
3М	91	6	3	Na ₂ CO ₃ , $\rho = 1,2$ г/см ³	0,25	19,08	19,08	19,08	46,4
4М	94	-	6	NaOH, 14%- вий розчин	0,23	33,79	143,1	176,49	219,42
5М	94	-	6	Na ₂ CO ₃ , $\rho = 1,2$ г/см ³	0,25	45,32	233,83	310,05	457,92
7М	87	10	3	NaOH, 14%- вий розчин	0,235	62,35	88,245	102,56	187,62
8М	82	15	3	NaOH, 14%- вий розчин	0,265	26,235	71,55	85,86	136,64
9М	85	10	5	NaOH, 14%- вий розчин	0,33	54,26	107,33	143,1	224,86
3М'	91	6	3	Na ₂ CO ₃ , 11,5 г	0,3	107,3	219,42	248,04	346,62
3М''	91	6	3	Na ₂ CO ₃ , 11,5 г + кремнієві відходи 10г	0,31	76,32	219,42	321,18	345,54

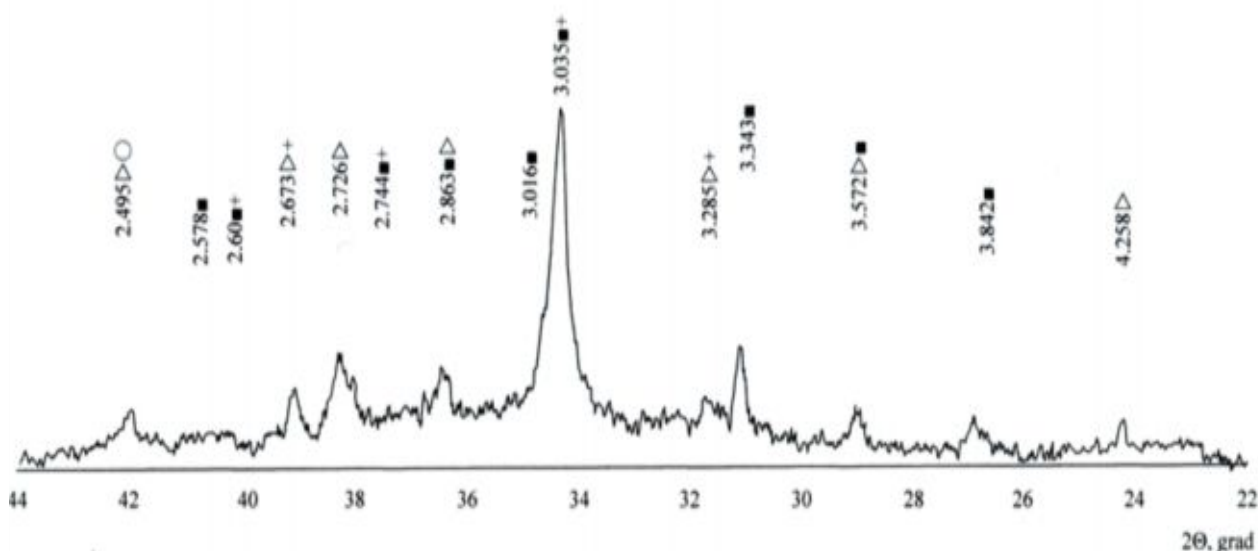


Рис. 1. Рентгенограма шлаку складу 2М у віці 28 діб тверднення

○ – кварц; ■ – бредігіт; + – солі натрію, Δ – кальцит

Значним недоліком у цьому випадку є чисельні висоли, які з'являються

на зразках вже на першу добу тверднення.

Для зменшення висолів було проварійовано співвідношення шлак : гли-на : портландцемент (склади 7М, 8М та 9М).

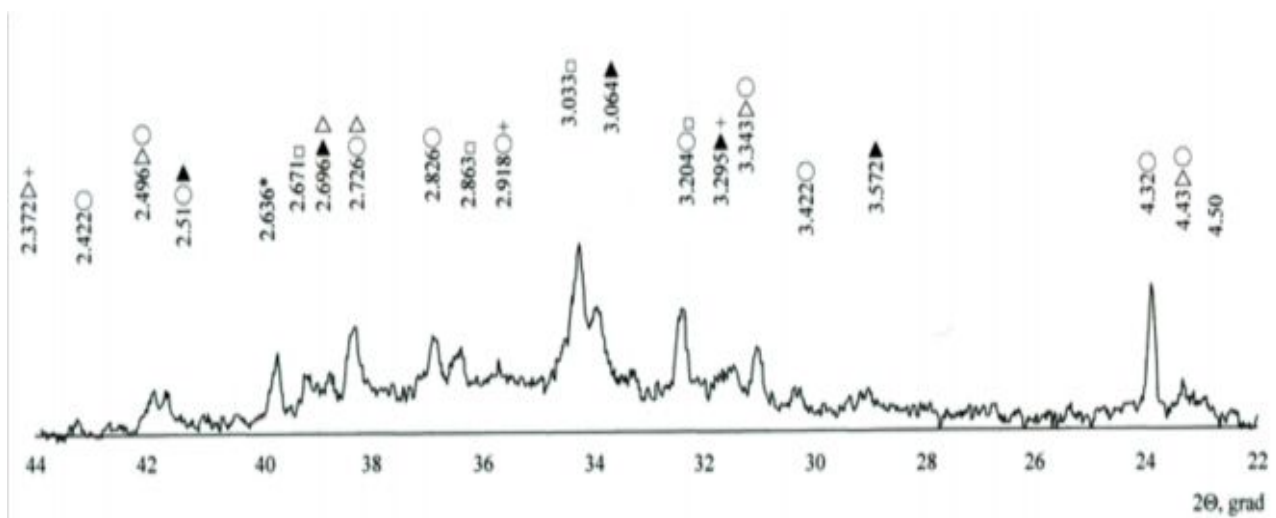


Рис. 2. Рентгенограма шлаку складу 3М у віці 28 днів тверднення

○ – кварц; ● – портландіт; + – солі натрію, Δ – кальцит; ▲ – тоберморіт; □ – авфіліт

Встановлено, що збільшення у складі зразків глини призводить до значного зменшення міцності в усі строки тверднення.

Для збільшення міцності, зменшення кількості висолів та спрощення операцій підготовки сировинної суміші було запропоновано вводити соду при помелі вихідної сировинної суміші з наступним затворенням її водою (склад 3М'). Для цього складу відзначається поступове збільшення міцності, яке перевищує обраний базовий склад майже у три рази та призводить до зменшення висолів. Для їх видалення у сировинну суміш при помелі вводили відходи виробництва кремневих помельних тіл, які містять у своєму складі до 95 мас. % SiO_2 в аморфному стані та за величиною питомої поверхні близьким до тонкомеленого шлаку (склад 3М''). Для таких зразків відмічено прискорення строків тужавіння, збільшення міцності у всі строки тужавлення та зменшення кількості висолів.

Таким чином, розроблений оптимальний склад шлаколужного в'язучого на основі відходів вітчизняної промисловості є високоміцним, швидкоотужавіючим, з мінімальною кількістю висолів і може бути використаний для отримання бетонів та конструкційних матеріалів.

Список літератури: 1. Пащенко А.А. Вяжущие материалы / А.А. Пащенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. – К.: Вища школа, 1985. – 440 с. 2. Ушеров-Маршак А. Шлакопортландцемент и

бетон / *А. Ушеров-Маршак, З. Гергичны, Я. Малолетши.* – Х.: Колорит, 2004. – 159 с. **3.** Глуховский В.Д. Производство бетонов и конструкций основе шлакощелочных вяжущих / [В.Д. Глуховский, Кривенко П.В., Румына Г.В., Герасимчук В.Д.]. – К.: Будівельник, 1988. – 144 с. **4.** Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ / М.М. Сычев. – Л.: Стройиздат, 1974 – 80 с. **5.** Глуховский В.Д. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны / В.Д. Глуховский. – К.: Вища школа, 1979. – 232 с. **6.** Глуховский В.Д. Шлакощелочные цементы и бетоны / В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов. – К.: Будівельник, 1978. – 184 с. **7.** Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с. **8.** Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с.

Надійшла до редколегії 30.03.10

УДК 666.64

Л.П. ЩУКІНА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХП»,

В.В. ЦОВМА, аспірант, НТУ «ХП»,

Л.О. БІЛОСТОЦЬКА, канд. техн. наук, старш. наук. співр., НТУ «ХП»,

Ю.Д. ТРУСОВА, старш. наук. співр., НТУ «ХП»;

В.П. НАБОКОВ, АТЗТ «Завод «Червоний Жовтень», м. Харків

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ НИЗЬКОСОРТНОЇ СИРОВИНИ У ВИРОБНИЦТВІ ТЕПЛОЕФЕКТИВНОЇ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ

Наведені результати досліджень по встановленню впливу поверхнево-активних речовин на структурно-реологічні властивості керамічних мас на основі спісненої глинистої сировини, призначених для виробництва високопустотної будівельної кераміки. Показана перспективність використання поверхнево-активних добавок для покращення структурної міцності і формувальних властивостей спіснених керамічних мас.

Приведены результаты исследования по установлению влияния поверхностно-активных веществ на структурно-реологические свойства керамических масс на основе отощенного глинистого сырья, предназначенных для производства высокопустотной строительной керамики. Показана перспективность использования поверхностно-активных добавок для улучшения структурной прочности и формовочных свойств отощенных керамических масс.

Results of the study were presented about the superficially active substances influence on structure rheological ceramic bodies properties, obtained on the basis of clay raw materials intended for hollowed building ceramics production. In order to improve sensitivity and molding properties of lean ceramic bodies superficially active substances usage was shown to be prospective.