

АКТИВИЗАЦИЯ МАЛОАКТИВНЫХ ОТВАЛЬНЫХ ШЛАКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ БЕСКЛИНКЕРНЫХ МИНЕРАЛЬНОШЛАКОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Калашников В.И.¹, Хвастунов В.Л.¹, Тараканов О.В.¹, Кяшкин В.М.², Петухов А.В.¹

¹ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», Пенза, Россия (440028, Пенза, улица Г. Титова, дом 28), e-mail: kalashnikov_vi@mail.ru

²ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарева», Республика Мордовия, г. Саранск, Россия, (430005, г. Саранск, ул. Большевикская, д. 68), e-mail: kyashkin@mail.ru

В статье рассматривается щелочная активация малоактивных отвальных шлаков в смеси с гранулированными активными шлаками на формирование прочности композиционных минеральношлаковых вяжущих. Показано, что не всегда удовлетворительное значение модулей активности и основности шлаков являются гарантией высокой прочностной активности при затвердевании их даже в присутствии щелочных активаторов. В отвальных шлаках содержится незначительное количество стекловидной фазы и присутствуют неактивные силикаты и алюмосиликаты кальция, практически не твердеющих или слабо твердеющих с добавками щелочей и соды. Это не позволяет получать высококачественные геополимерные вяжущие и бетоны на их основе. В исследованиях использовались молотые шлаки до удельной поверхности 350 м²/кг, определенной по методу водонепроницаемости. В исследовании установлено, что нетвердеющие или слабо твердеющие шлаки в присутствии небольших добавок щелочи NaOH в смеси с высокоактивными гранулированными шлаками формируют достаточную прочность затвердевшего шлакового камня. При этом гидратационная активность нетвердеющих шлаков «пробуждается» даже в присутствии их в количестве 60 % в смеси с активным шлаком. Парциальная прочность смеси двух шлаков не подчиняется правилу пропорциональных отношений индивидуальной прочности и содержанию их в смеси. Не все виды шлаков способны в смеси с молотыми горными породами формировать высокую прочность для получения геополимерных вяжущих. Проведенные исследования убедительно свидетельствуют о возможности использования неактивных шлаков в смеси с молотым гранулированным активным, что чрезвычайно важно для металлургических комбинатов, имеющие в качестве побочных продуктов доменные и сталелитейные отвальные шлаки, а также гранулированные чугунолитейные. Делается вывод, что выбору шлака и горной породы при создании минеральношлаковых вяжущих должно уделяться самое серьезное внимание и такие смеси должны подвергаться экспериментальной проверке. Такая экспериментальная проверка связана с тем, что химический состав оксидов далеко не полностью предопределяет вещественный состав минеральных соединений шлаков и гидратных новообразований его.

Ключевые слова: шлаки отвальные и гранулированные, горные породы, минеральношлаковые вяжущие, активизация, прочность.

ACTIVATION OF INACTIVE DUMP SLAG FOR PRODUCING COMPOSITE MINERAL-SLAG BINDERS WITHOUT CLINKER

Kalashnikov V.I.¹, Khvastunov V.L.¹, Tarakanov O.V.¹, Kyashkin V.M.², Petukhov A.V.¹

¹ Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia (440028, Penza, street G. Titova, 28), e-mail: Kalashnikov_vi@mail.ru

² Ogarev Mordovia State University, Saransk Republic of Mordovia, Russia (430005, Saransk, 68 Bolshevistskaya Str.), e-mail: kyashkin@mail.ru

The article discusses the alkaline activation of inactive dump slag in admixture with granulated active slag on the durability of composite mineral-slag binders. It is shown that not always satisfactory value of the modules of activity and basicity of slag are the guarantee of high strength activity during the solidification even in the presence of alkaline activators. To dump the slag a small amount of glassy phase and the presence of inactive silicates of calcium and aluminum silicates, no hardening or weakly hardening with additions of alkali and soda. It is not possible to obtain high-performance geopolymer binders and concretes based on them. Studies performed with the ground slag to a specific surface of 350 m²/kg, determined according to the method of water resistance. The research found that not hardening slag in the presence of small additives of alkali NaOH in a mixture with highly granulated slags form a sufficient strength of the solidified slag stone. This hydration activity not hardening slag "awakens" even in the presence of them in quantities of 60 % in a mixture with the active slag. Partial strength of a mixture of two toxins is not subject to the rule of proportional relationships of

individual strength and their content in the mixture. Not all kinds of slags in the mixture is able to grind rocks to form a high strength to obtain geopolymeric binders. The conducted research demonstrated the possibility of using inactive slag in mixture with ground granulated active, which is extremely important for metallurgical plants, having as by-products blast furnace and steel furnace slags, and granular iron. It is concluded that the choice of slag and rocks when creating mineral-slag binders should be given serious consideration and such mixtures should be subjected to experimental verification. This experimental verification is related to the fact that the chemical composition of the oxides is not fully predetermine the composition of mineral compounds of slags and hydrate neoplasms.

Keywords: granulated slag, dump slag, rocks, mineral-slag binders, activation, strength.

В отличие от гранулированных доменных шлаков, широко используемых в производстве шлакопортландцемента и других строительных материалов, отвальные доменные и сталелитейные шлаки не находят должного использования в промышленности. Гидратационная активность шлаков предопределяет использование их в шлакопортландцементах. Считается, что основные активные шлаки, имеющие модуль основности $[M_O = (CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3)]$ выше единицы и модуль активности ($M_A = Al_2O_3 / SiO_2$) более 0,15-0,20, могут самостоятельно твердеть в воде, хотя скорость твердения может быть очень малой. Однако не всегда удовлетворительные значения M_O и M_A являются гарантией высокой прочностной активности, даже в присутствии щелочных активизаторов. Это относится в равной степени к отвальным шлакам, имеющим высокую основность и активность, но вследствие незначительного количества стекловидной фазы и наличия неактивных силикатов и алюмосиликатов кальция, практически не твердеющих или слабо твердеющих с добавками щелочей и соды.

Разработанные нами минеральношлаковые вяжущие [1, 2, 3, 5], состоящие из бинарных компонентов, а именно из дисперсных горных пород и малоактивных в щелочной среде слабо или активных высокоосновных шлаков, позволяют получать достаточно прочные композиционные вяжущие в нормальных условиях твердения и высокопрочные вяжущие – при термовлажностной обработке и последующем сухом прогреве. Дисперсные горные породы при этом могут быть кислыми (силициты, песчаники), основными (известняки и доломиты) осадочного происхождения или ультракислыми, кислыми или основными алюмосиликатного состава (граниты, сиениты, диориты, базальты, диабазы и т. п.), вулканогенного происхождения. Механизм их твердения позволил высказать рабочую гипотезу: кислые или малоосновные, не твердеющие с малыми добавками щелочных активизаторов в смеси с основными или с высокоосновными гранулированными шлаками могут формировать прочные и высокопрочные вяжущие. При этом в таких смесях проявляется синергетическое действие, и парциальная прочность может не соответствовать правилу аддитивности.

Для проверки этой гипотезы использовали отвальный и гранулированные шлаки с близкими значениями M_A и M_O (табл. 1). С целью получения необходимой дисперсности шлаки подвергались помолу в лабораторной шаровой мельнице до, практически, равной удельной поверхности по прибору ПСХ-2.

В качестве исходных материалов для проведения экспериментов использовали отвальный шлак Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК) с удельной поверхностью $S_{уд} = 358 \text{ м}^2/\text{кг}$ и гранулированные Нижнетагильского металлургического комбината (НТ) с $S_{уд} = 352 \text{ м}^2/\text{кг}$ и Липецкий с $S_{уд} = 356 \text{ м}^2/\text{кг}$. Для сравнения использовали композиционные вяжущие из смеси Нижнетагильского и Оскольского шлаков (НТ+ОЭМК) в соотношении 1:1,5 по массе, смеси шлака ОЭМК и глауконитового песчаника ($S_{уд} = 630 \text{ м}^2/\text{кг}$) в соотношении 1:1,5 (ОЭМК+ГП) и смеси Нижнетагильского шлака с глауконитовым песчаником (ГП) в том же соотношении (НТ+ГП).

В качестве активизатора твердения шлаков использовали водный раствор NaOH, при расходе щелочи 2 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество.

В процессе исследований изготавливались методом прессования при давлении 25 МПа образцы-цилиндры диаметром и высотой 25 мм из индивидуальных шлаков и их смесей. Формовочная влажность смесей составляла 14–16 % при содержании 2 % NaOH от массы сухих компонентов. Образцы после формования твердели над водой при относительной влажности воздуха 95–97 % (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав шлаков и модули

Вид шлака	Химический состав, %											M_O^{\max}	M_A^{\max}
	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	S	K ₂ O	TiO ₂	M_O^{\min}	M_A^{\min}
ОЭМК, отвальный	40,0- 44,3	20,0- 26,2	7,0-7,9	-	9,5-12,0	0,5-0,6	0,1-0,2	10-13	-	-	-	1,65/ 1,18	0,5/0,49
Нижне- Тагиль- ский гранулиро- ванный	34,5- 36,3	30,9- 31,1	0,93- 1,63	-	9,4-11,7	-	-	13,0- 14,02	-	0,4- 0,55	5,1- 6,2	1,07/ 0,95	0,45/ 0,42
Липецкий гранулиро- ванный	40,5	38,1	-	0,5	9,4	0,6	-	9,52	0,65	0,15	0,5	1,04	0,24

Как следует из табл. 2, шлаки ОЭМК и НТ, имея близкие значения модулей активности (M_A) и отличающиеся на 20–40 % по модулю основности (M_O) отличаются десятикратно по прочностным показателям затвердевшего камня через 28 суток нормального твердения. Скорость формирования прочности шлакового камня из шлака ОЭМК в индивидуальном виде очень низка. Нижнетагильский шлак обладает высокой интенсивностью твердения камня и одинаковой нормированной прочностью через 28 суток с затвердевшим Липецким шлаком. Смесь шлаков НТ и ОЭМК, в которых доля, практически, не твердеющего шлака в 1,5 раза выше, чем высокоактивного, формирует удовлетворительную раннюю прочность, а нормированная прочность достигает 39 МПа.

Таблица 2

Показатели плотности и прочности индивидуальных шлаков и их бинарных смесей

№	Шлак	NaOH, %	В/Ш, %	ρ, кг/м ³	Прочность, МПа, через				
					1 сут.	3 сут.	7 сут.	14 сут.	28 сут.
1	ОЭМК	2	16	2118	1,1	3,6	4,0	6,8	6,8
2	НТ	2	16	2225	18,4	35,0	45,4	50,8	68,0
3	НТ+ОЭМК	2	16	2150	8,4	19,4	31,6	38,0	39,1
4	Липецкий (Л)	2	14	2200	22,1	31,8	38,6	49,6	70,3
5	ОЭМК+ГП	2	16	2107	0,8	1,0	1,6	1,9	3,0
6	НТ+ГП	2	16	-	1,2	1,6	1,8	-	4,7
7	Л+ГП	2	14	2115	13,0	25,0	-	-	40,8

Если рассчитать по правилу аддитивности прочность смеси НТ+ОЭМК шлаков, то она равна 31,3 МПа ($R_{СЖ} = 6,8 \cdot 0,6 + 68 \cdot 0,4 = 31,3$), т.е. прочность фактическая не подчиняется расчетной по правилу пропорциональных отношений компонентов. Можно полагать, что с уменьшением доли малоактивного шлака ОЭМК в смеси прочностные показатели будут возрастать.

Представляет интерес сравнить прочностные показатели вяжущих на молотом глауконитошлаковом песчанике в композициях с двумя шлаками, неактивным отвальным и высокоактивным гранулированным. Образцы из этих шлаков практически не твердеют, и к 28 суткам их прочность находится в пределах 3-5 МПа. Для смеси шлака ОЭМК с глауконитовым песчаником низкая прочность совершенно естественна, потому что глауконит и отвальный шлак в чистом виде практически не твердеют с 2 % щелочи. Мы не нашли объяснения из этой серии опытов, почему НТ в смеси с ГП ведёт себя индифферентно, в то время как в индивидуальном виде прочность шлакового камня высока? В то же время смесь гранулированного Липецкого шлака с глауконитовым песчаником хорошо совместима и при соотношении их 1:1,5 она затвердевает через 28 суток нормального твердения до прочности 30–40,8 МПа.

Проведенные исследования убедительно свидетельствуют о возможности использования неактивных шлаков в смеси с молотым гранулированным активным, что чрезвычайно важно для металлургических комбинатов, имеющих в качестве побочных продуктов доменные и сталелитейные отвальные шлаки, а также гранулированные чугунолитейные. В то же время вид шлака и минерального наполнителя играет существенное значение в формировании прочности композиционных минеральношлаковых вяжущих. В связи с этим выбору шлака и горной породы при создании минеральношлаковых вяжущих должно уделяться самое серьезное внимание, и такие смеси должны подвергаться экспериментальной проверке. Такая экспериментальная проверка связана с тем, что химический состав оксидов далеко не полностью предопределяет вещественный состав минеральных соединений шлаков и гидратных новообразований его. Шлак является чрезвычайно «грязной» системой, которая включает до 30 элементов Периодической

системы Д.И. Менделеева, в том числе следовых. Некоторые из соединений, присутствующих в небольшом количестве, могут оказывать катализирующее действие на формирование прочности затвердевшего шлакового камня.

Сказанное относится не только к минеральношлаковым вяжущим, но и к малоизученным минеральнозольным вяжущим в связи с тем, что золы-уноса ТЭЦ от сжигания углей при их измельчении обладают не только высокой гидравлической, но и пуццоланической активностью [4].

Список литературы

1. Калашников В.И. Методология получения геосинтетических и геотекстильных композиционных строительных материалов на основе осадочных силикатных горных пород / В.И. Калашников, Ю.В. Грачева, К.Н. Махамбетова ПГУАС. – Пенза, 2011. – 120 с.
2. Калашников В.И. Минеральношлаковые вяжущие и бетоны на их основе / В.И. Калашников, В.Л. Хвастунов // Научно-промышленная энциклопедия. «Бетон». Ч.2. – Санкт-Петербург, 2009. – С.118-150.
3. Калашников В.И. Новые геополлимерные материалы из горных пород, активированные малыми добавками шлака и щелочей / В.И. Калашников, В.Л. Хвастунов, Н.И. Макридин А.А. Карташов // Строительные материалы – 2006. – №6. – С.93-95.
4. Калашников В.И. Новые направления в использовании зол ТЭЦ в порошково-активированных бетонах нового поколения / В.И. Калашников В.И., О.В. Тараканов, Е.А. Белякова, М.Н. Мороз // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – №3. – С. 22-27.
5. Калашников В.И. Перспективы развития геополлимерных вяжущих // Материалы восьмых Академических чтений РААСН «Современное состояние и перспективы развития строительного материаловедения». – Самара, 2004. – С.152-156.

Рецензенты:

Логанина В.И., д.т.н., профессор кафедры «Управление качеством и технологии строительного производства», Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», г. Пенза;

Макридин Н.И., д.т.н., профессор кафедры «Технологии строительных материалов и деревообработки», Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», г. Пенза.